

Ein Beitrag zur Inversion der Chromophore

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

1965

von

WERNER WEISKAT
aus Lörrach/Baden (Deutschland)

1968



Digitized by the Internet Archive
in 2026

EIN BEITRAG ZUR INVERSION DER CHROMOPHORE

I n a u g u r a l d i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

W e r n e r W e i s k a t

aus

Lörrach/Baden (Deutschland)

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

auf Antrag der

Herren Professoren

Dr. R. Wizinger

Dr. S. Fallab



Basel, den 2. März 1965

Prof. Dr. H. Annaheim

Dekan

1918

Meinen lieben Eltern

Es ist mir ein Bedürfnis, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. R. Wizinger

für die Anregung zu dieser Arbeit herzlich zu danken. Sein Interesse, seine wertvollen Ratschläge und Hinweise waren mir eine grosse Hilfe bei der Durchführung, die unter seiner angenehmen Leitung stand.

Theoretischer Teil

Damit eine Substanz im sichtbaren Gebiet des Spektrums absorbiert, muss sie einen bestimmten Aufbau zeigen. O.N. Witt hat diese Voraussetzungen in seinen Farbenregeln 1876 genannt:

- 1) Die Substanz muss sog. farbtragende Gruppen oder Chromophore enthalten.
- 2) Diese Chromophore müssen sich an einem System konjugierter Doppelbindungen oder an einem aromatischen Ringsystem befinden, die Kombination eines oder mehrerer Chromophore mit einem aromatischen Ringsystem wird als Chromogen bezeichnet. Diese Chromogene sind meist nicht oder nur schwach farbig.
- 3) Das Molekül muss farbverstärkende Gruppen oder Auxochrome enthalten.

Heute wissen wir, dass die Chromophore ohne Ausnahme in die Klasse der Substituenten zweiter Ordnung gehören, es sind acidifizierende oder elektronensaugende Gruppen. Die von O.N. Witt als Chromophore bezeichneten Gruppen sind alle dadurch gekennzeichnet, dass sie keine Ladungen tragen und dass sie durch Mehrfachbindungen verknüpfte Atome enthalten. Beispiele für die alten Wittschen Chromophore sind folgende Gruppen: =CO , -NO , -NO_2 , -N=N- , =C=N- , -CN .

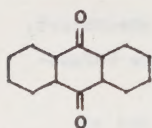
Optisch weit stärker wirksam als diese alten Wittschen Chromophore sind ionierte Chromophore, die beiden wichtigsten sind der Carbenium-C (C^+) und der Azenium-N (N^+).

Auxochrome sind Substituenten erster Ordnung, es sind basizitätsverstärkende oder elektronenliefernde Gruppen. Beispiele dafür sind folgende Gruppierungen:

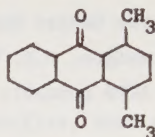
$\text{CH}_3\text{O-}$, HO- , $\text{H}_2\text{N-}$, RHN- , $\text{R}_2\text{N-}$.

Ausser diesen alten Wittschen Auxochromen kennt man auch hier ionierte Auxochrome, und zwar den Oxeniat-O (O^-), den Azeniat-N (N^-) und den Carbeniat-C (C^-). Auch die $\text{CH}_3\text{-}$ und andere Alkylgruppen wirken als Auxochrome, ihre Wirkung ist jedoch nur sehr gering.

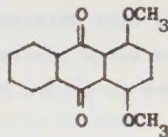
Die Auxochrome untereinander sind verschieden stark wirksam. Ein anschauliches Beispiel dafür sind die Anthrachinonderivate mit zwei Auxochromen in 1- und 4-Stellung:



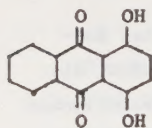
blassgelb



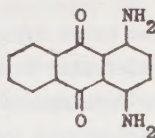
hellgelb



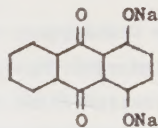
gelb



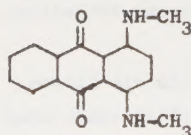
rot



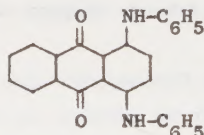
violett



blau



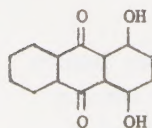
blau



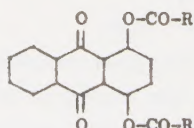
grün

Die oben erwähnten Farben beziehen sich auf den festen Zustand der Substanzen. Bei dieser Zusammenstellung ist besonders bemerkenswert, dass beim Übergang vom alten Wittschen Auxochrom $-OH$ zu der $-ONa$ -Gruppe ein starker bathochromer Effekt auftritt. Dies ist ein Beispiel für die starke optische Wirkung des ionoiden Auxochroms O^- .

Die Hydroxy- und die Aminogruppe werden durch Acylierung in ihrer Auxochromwirkung stark geschwächt, die Aminogruppe durch Salzbildung praktisch ausgeschaltet:

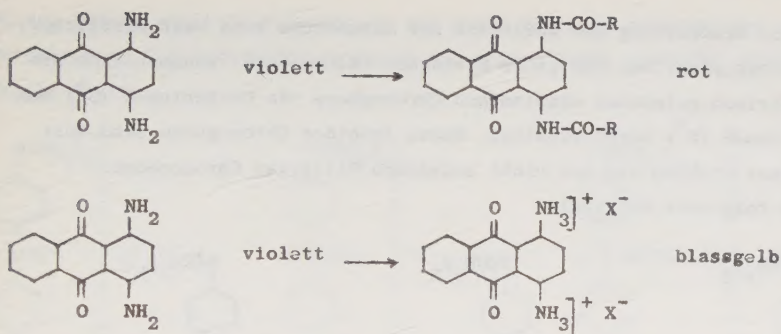


rot

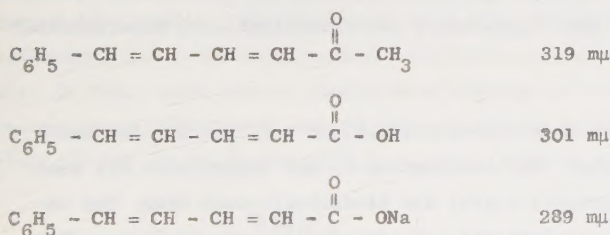


zitronengelb

$R = CH_3, C_6H_5$

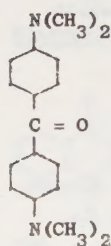


Aus der Aufstellung auf Seite 2 ersieht man, dass sich bei Einführung eines Auxochroms in ein Chromogen die Farbe entsprechend der Stärke der eingeführten Auxochrome vertieft. In seinem 1911 erschienenen Werk "Die Valenzlehre" beschreibt Hugo Kauffmann jedoch Erscheinungen, die mit dem oben Gesagten nicht vereinbar sind. Hugo Kauffmann stellt Cinnamylidenacetone, Cinnamylidenessigsäure und deren Na-Salz einander gegenüber und vergleicht ihre Absorptionsmaxima:

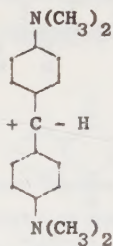


Der Ersatz des schwachen Auxochroms $-\text{CH}_3$ durch die normalerweise viel stärker bathochrom wirkende OH -Gruppe bewirkt hier keine Farbvertiefung, sondern im Gegenteil eine Farbaufhellung. Es tritt also ein hypsochromer Effekt auf, das Absorptionsmaximum wird um 18 mμ nach kürzeren Wellen verschoben. Auch der Ersatz der OH -Gruppe durch die wiederum stärker bathochrom wirkende ONa -Gruppe verursacht einen hypsochromen Effekt von 12 mμ. H. Kauffmann bezeichnet diese Erscheinung als Inversion der Auxochrome. Er stellte fest, dass der Effekt besonders gross ist, wenn das Auxochrom sich direkt am Chromophor befindet.

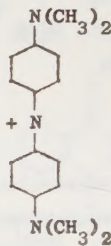
Die Erscheinung der Inversion der Auxochrome wird weit deutlicher, wenn man nicht nur die alten Wittschen Chromophore, sondern auch die elektrisch geladenen einatomigen Chromophore wie Carbenium-C (C^+) und Azenium-N (N^+) berücksichtigt. Diese ionbiden Chromophore sind weit stärker wirksam als die nicht geladenen Wittschen Chromophore. Dazu folgendes Beispiel:



Michlers Keton
fast farblos
ca. 370 mμ



Michlers Hydrol-
blau
610 mμ



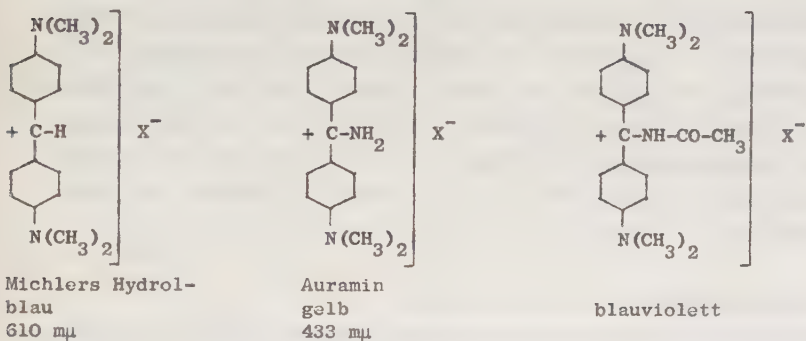
Bindschedlers
Grün
rd. 725 mμ

Die Carbenium- und Azenium-Formeln sind nur im Sinne von Extremformeln zu verstehen. Im unangeregten Grundzustand stellt sich Mesomerie zwischen Carbenium- bzw. Azeniumform und chinonähnlichen Imoniumformen ein.

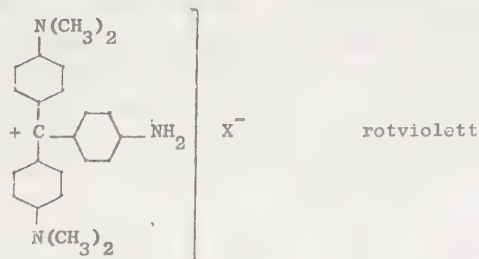
Wie aus der obigen Aufstellung ersichtlich ist, ist der Azenium-N der stärkste Chromophor. Die Kombination dieses Chromophors mit zwei Dimethylaminophenylgruppen ergibt das Bindschedlersche Grün. Das Absorptionsmaximum dieser Substanz ist längerwellig als dasjenige des Michlerschen Hydrolblaus, das den Carbenium-C als Chromophor enthält. Der Carbenium-C ist der Carbonylgruppe des Michlerschen Ketons seinerseits weit überlegen.

Ausgehend vom Michlerschen Hydrolblau soll nun die Inversion der Auxochrome bei den Derivaten des Di- und Triphenylmethans besprochen werden. Der Ersatz des H-Atoms am zentralen C des Michlerschen Hydrolblaus durch die NH_2 -Gruppe führt zu Auramin, einem gelben Farbsalz. Das Absorptionsmaximum sinkt von 610 mμ beim Michlerschen Hydrolblau auf 433 mμ beim Auramin ab. Wird die Aminogruppe des Auramins acetyliert, so erfolgt Farbvertiefung nach blauviolett.

Dieser Effekt steht im Widerspruch zur sonst üblichen hypsochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums bei Acetylierung einer NH_2 -Gruppe (siehe S. 3).



Die Erklärung dieser Tatsachen ist die folgende: Im Michlerschen Hydrolblau ist der starke Chromophor C^+ wirksam, die Substanz ist blau. Im Auramin ist die NH_2 -Gruppe unmittelbar mit dem Chromophor verbunden, es tritt Inversion der Auxochrome ein. Die NH_2 -Gruppe kann mit ihrem freien Elektronenpaar den Elektronenmangel des Carbenium-C-Atoms weitgehend ausgleichen, der Chromophor wird also abgeschwächt. Diese Abschwächung eines Chromophors durch das dritte Auxochrom ist umso stärker, je näher sich dieses Auxochrom am Chromophor befindet. Schaltet man zwischen Carbenium-C und die Aminogruppe im Auramin einen Benzolring, so ist das Farbsalz nicht mehr gelb, sondern rotviolett:



Der Grund dafür ist folgender:

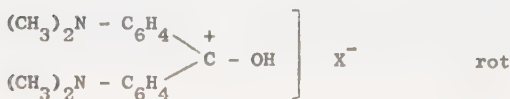
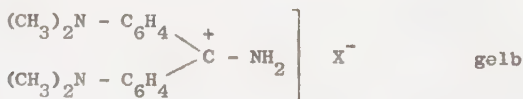
Wenn das freie Elektronenpaar des Amin-Stockstoffs in diesem Triphenylmethanderivat eine Wirkung auf den C^+ -Chromophor ausüben soll, dann muss der Benzolring aus dem benzoiden in den chinoiden Zustand übergehen.

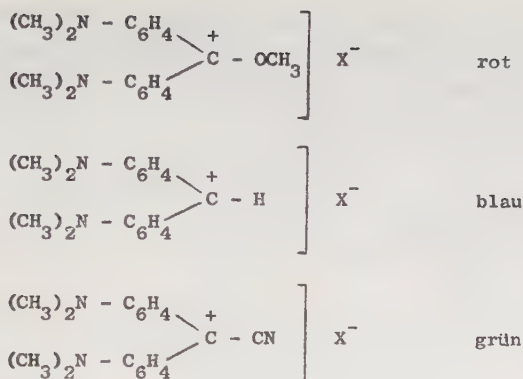
Dieser Übergang führt zu einem energetisch ungünstigeren System, dieses System wird deshalb nur zu einem kleinen Teil ausgebildet; der Benzolring setzt der Entaromatisierung Widerstand entgegen. Dieser Widerstand hat zur Folge, dass das freie Elektronenpaar des dritten Auxochroms nicht mehr voll zur Absättigung des C^+ -Chromophors zur Verfügung steht wie z.B. im Auramin. Diese Tatsache hat wiederum zur Folge, dass der Elektronenmangel am C^+ grösser ist als beim Auramin, das Absorptionsmaximum muss längerwellig als dasjenige des Auramins sein, wenn zwischen der NH_2 -Gruppe und dem C^+ ein Benzolring eingeschoben ist.

Zusammenfassend lässt sich also sagen:

Befindet sich das dritte Auxochrom direkt am Chromophor, so steht das unbesetzte Elektronenpaar des Auxochroms ungehemmt zur Absättigung des Elektronenmangels des Chromophors zur Verfügung, das Maximum wird stark hypsochrom verschoben. Befindet sich zwischen dem dritten Auxochrom und dem Chromophor ein Benzolring, so gelangt der Einfluss des dritten Auxochroms nur noch teilweise durch den Benzolring hindurch, der Chromophor ist stärker wirksam, das Maximum wird nicht so stark hypsochrom verschoben.

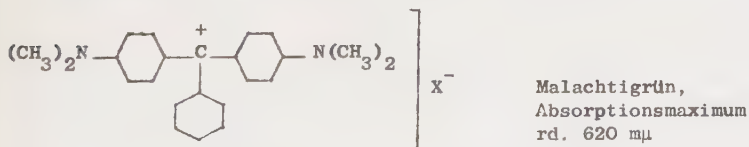
Nun wird auch verständlich, warum die Acetylierung der Aminogruppe im Auramin bathochrom wirken muss. Die Acetylgruppe ist eine elektronensaugende Gruppe, welche das freie Elektronenpaar der NH_2 -Gruppe stark beansprucht. Damit kommt der Elektronenmangel des zentralen C^+ -Atoms wieder besser zur Geltung, das Absorptionsmaximum des Acetylierungsproduktes muss bathochrom verschoben werden. In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen steht die Tatsache, dass der Ersatz der NH_2 -Gruppe im Auramin durch andere, schwächere Auxochrome farbvertiefend wirkt, wenn man von Auramin ausgeht:



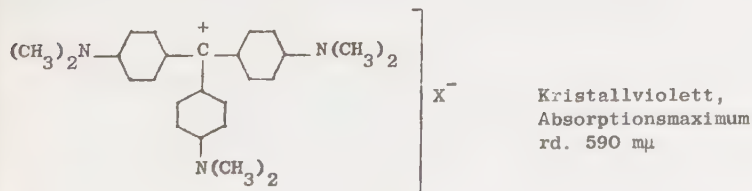


Ersetzt man die NH_2 -Gruppe durch die CN-Gruppe, die den Elektronenmangel am C^+ noch zusätzlich verstärkt, so muss das Maximum gegenüber dem Michlerschen Hydrolblau bathochrom verschoben werden, die Farbe vertieft sich nach grün.

Ähnliche Verhältnisse wie die eben besprochenen finden sich in der Reihe der Triphenylmethanderivate. Führt man in das Triphenylmethan zwei Dimethylaminogruppen ein, so erhält man die Leukobase des Farbstoffs Malachitgrün :

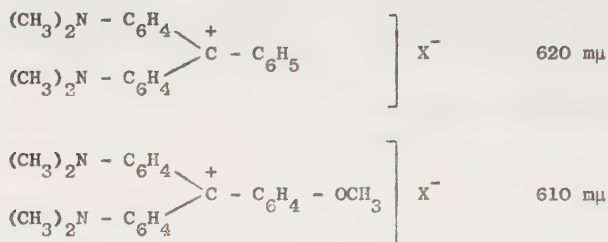


Dieses Malachitgrün ist tieferfarbig als das Kristallviolett, das drei Dimethylaminogruppen enthält:



Alle Triphenylmethanderivate mit zwei bzw. drei Auxochromen zeigen die gleichen Erscheinungen.

Bringt man in die p-Stellung des unsubstituierten Benzolkerns des Malachitgrüns schwächere Auxochrome als die Dimethylaminogruppe, so wird der Elektronenmangel des C^+ -Chromophors nicht so stark abgesättigt, der hypsochrome Effekt wird kleiner:



Die Inversion der Auxochrome lässt sich also auf folgende einfache Tatsache zurückführen:

Die Einführung eines dritten Auxochroms in einen Farbstoff oder eine farbige Verbindung sollte normalerweise bathochrom wirken. Dieses dritte Auxochrom sättigt jedoch den Elektronenmangel des Chromophors wenigstens teilweise ab, der Chromophor wird in seiner Wirkung geschwächt, es tritt ein hypsochromer Effekt auf. Dieser hypsochrome Effekt ist dann besonders gross, wenn sich das dritte Auxochrom direkt am Chromophor befindet (Beispiel Auramin).

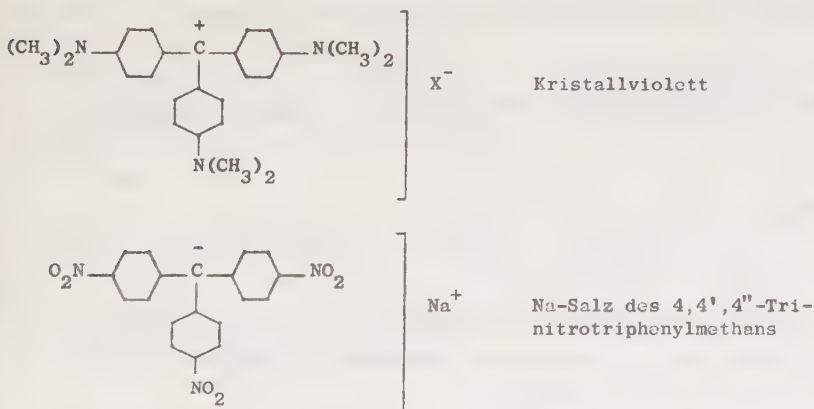
Liegt jedoch zwischen Chromophor und dem dritten Auxochrom ein Benzolring, so gelangt der Einfluss dieses dritten Auxochroms nur teilweise durch den Benzolring hindurch. In diesem Fall wird zwar ebenfalls ein hypsochromer Effekt beobachtet, er ist jedoch kleiner.

Wir haben die Inversion der Auxochrome an Verbindungen besprochen, die alle einen ionoiden Chromophor (C^+) und mehrere Auxochrome besitzen, die den Elektronenmangel am Chromophor absättigen können.

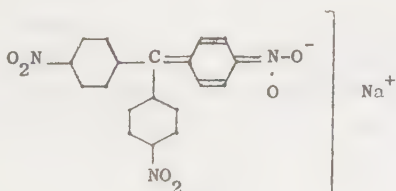
Baut man nun ähnliche Verbindungen auf, die aber aus dem ionoiden Auxochrom C^- und mehreren Chromophoren bestehen, so sollte eine der Inversion der Auxochrome gleichartige Erscheinung eintreten, die wir als Inversion der Chromophore bezeichnen wollen.

Für diese Untersuchung wurde versucht, eine Reihe von Substanzen zu synthetisieren, die man als Gegenstück zu Malachitgrün, Kristallviolett, Auramin etc. bezeichnen könnte. Es sind Derivate des Di- bzw. Triphenylmethans, die in den p-Stellungen der Benzolringe mit NO_2 -Gruppen substituiert sind. Die Verbindungen sind farblos bis schwach gelb, sie bilden jedoch in alkalischen Lösungen tieffarbige Salze aus. Erst diese Salze sind die Gegenstücke zu den oben genannten Farbstoffen.

Das folgende Beispiel zeigt die strukturelle Analogie zwischen Kristallviolett und einem solchen Alkalisalz:

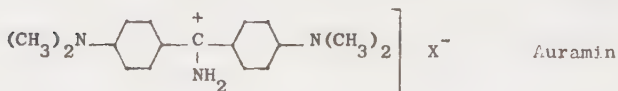
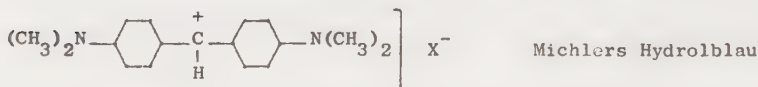


Dieses Na-Salz enthält drei NO_2 -Gruppen als Chromophore, das Auxochrom ist der Carbeniat-C (C^-), das stärkste Auxochrom überhaupt. Diese Carbeniat-Extremformel ist natürlich nur als eine der möglichen mesomeren Grenzformen aufzufassen. Die negative Ladung des zentralen C-Atoms wird wenigstens zum Teil durch die drei NO_2 -Gruppen beansprucht, wie eine weitere Grenzformel zeigen soll:



Keine der auf diese Weise erhaltenen Grenzformeln wird im Grundzustand des Moleküls ganz erreicht, die tatsächliche Elektronenverteilung liegt irgendwo in der Mitte zwischen allen möglichen Grenzformen. Wir haben also bei diesen Na-Salzen die gleichen Voraussetzungen wie sie bei den Triphenylmethan-Farbstoffen vom Typ des Kristallvioletts oder Malachitgrüns vorhanden sind, und die bei diesen Verbindungen zur Inversion der Auxochrome führen.

Falls es nun eine Inversion der Chromophore gibt, sollte sie sich durch die gleichen Erscheinungen bemerkbar machen wie die Inversion der Auxochrome. Auf Seite 5 wurde die Inversion der Auxochrome zwischen dem Michlerschen Hydrolblau und Auramin besprochen.



Der gleiche hypsochrome Effekt sollte nun auftreten, wenn man in das Na-Salz des 4,4'-Dinitrodiphenylmethans eine NO_2 -Gruppe direkt an das Auxochrom C^- einführt:



Dieser dritte Chromophor, der sich direkt am Auxochrom C^- befindet, sollte die negative Ladung des zentralen C-Atoms sehr stark beanspruchen, sodass das Auxochrom geschwächt wird. Die Folge davon sollte ein hypsochromer Effekt sein, wenn es die Inversion der Chromophore überhaupt gibt.

Zur genaueren Untersuchung über das Vorhandensein einer Inversion der Chromophore wurde folgender Arbeitsplan aufgestellt:

Zunächst sollen Nitroderivate des Diphenylmethans dargestellt werden, die dem Michlerschen Hydrolblau und dem Auramin entsprechen. Leider ist es uns trotz ausgedehnter Versuchsreihen auch in nahezu zweijähriger Arbeit nicht gelungen, das 4,4'-Dinitrodiphenyl-nitromethan zu erhalten, sodass wir das genaue Analogon zum Auramin nicht ausmessen konnten. Wir waren daher gezwungen, andere Chromophore anstelle der NO_2 -Gruppe einzuführen, speziell die NO -Gruppe und die Gruppierung $-\text{N}=\text{N}-\text{R}$.

R bedeutet hier: $-\text{C}_6\text{H}_5$; $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$; $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$

Durch diese Substitution mit NO_2 -Gruppen in p- bzw. in o- und p-Stellung zur $-\text{N}=\text{N}$ -Gruppe erzielten wir eine Verstärkung der Chromophorwirkung der Azogruppe auf das zentrale C-Atom des Na-Salzes des Dinitrodiphenylmethans.

Als weiteres Verbindungspaar wurden Triphenylmethanderivate mit zwei bzw. drei NO_2 -Gruppen in den p-Stellungen zum zentralen C-Atom dargestellt, die Na-Salze dieser Verbindungen sind die Gegenstücke zu Malachitgrün und Kristallviolett.

Zuletzt wurden noch Derivate des p-Nitrotoluols synthetisiert, wobei am C-Atom der CH_3 -Gruppe wieder die NO -Gruppe bzw. die bereits oben erwähnte Gruppierung $-\text{N}=\text{N}-\text{R}$ eingeführt werden sollte.

Alle Verbindungen wurden in die entsprechenden Na-Salze überführt und ihre Spektren ausgemessen. Mit Hilfe der erhaltenen Absorptionsmaxima soll dann untersucht werden, ob es eine Inversion der Chromophore gibt oder nicht.

Im Folgenden werden die dargestellten Verbindungen kurz beschrieben; die ausführliche Darstellungsweise mit den Analysenwerten findet sich im Experimentellen Teil der Arbeit.

1) 4,4'-Dinitrodiphenylmethan:

Die Verbindung wird bereits von W. Staedel 1894 beschrieben (1). Sie ist zugänglich durch direkte Nitrierung von Diphenylmethan und anschliessender fraktionierter Kristallisation zur Abtrennung des 2,4,2',4'-Tetranitrodiphenylmethans. Die Substanz besitzt einen Smp. von 187-188°C (Lit.-Smp. 183°C), die Ausbeute beträgt 41,4 % der Theorie.

In $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NaOCH}_3$ löst sie sich mit rosa Farbe, die Farbe geht relativ rasch zurück. Das Absorptionsmaximum liegt bei 510 m μ im Sichtbaren, ein starkes Nebenmaximum findet sich bei 316 m μ .

In Pyridin/NaOH-10% wird eine blaugrüne Farbe erhalten, Maximum = 787 m μ .

2) 2,4,2',4'-Tetranitrodiphenylmethan:

Die Substanz ist ebenfalls lange bekannt. Sie wird 1894 von zwei Autoren beschrieben, nämlich von M. Schoepff (2) und von W. Staedel (1). Die Darstellung erfolgt durch Nitrierung von Diphenylmethan mit rauchender HNO_3 bei 70°C. Man erhält hellgelbe Nadeln vom Smp. 172-173°C, die Ausbeuten sind gut.

In $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NaOCH}_3$ blau, Absorptionsmaximum bei 685 m μ .

In Pyridin/NaOH-10% blau, Maximum = 717 m μ .

3) 4,4'-Dinitrobenzophenonoxin:

Das dazu notwendige 4,4'-Dinitrobenzophenon wurde auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt. Zunächst lässt sich 4,4'-Dinitrodiphenylmethan mit CrO_3 in Eisessig glatt zum Benzophenonderivat oxydieren (siehe W. Staedel (3) und (4)). Der zweite Weg wurde eingeschlagen, um die zeitraubende fraktionierte Kristallisation zur Reindarstellung des 4,4'-Dinitrodiphenylmethans zu umgehen. Dieser Weg führt über das 1,1-Diphenyl-2,2,2-trichloräthan zum 1,1-Diphenyl-2,2-dichloräthylen und von hier durch gleichzeitige Oxydation und Nitrierung zum 4,4'-Dinitrobenzophenon. Die beiden ersten Stufen der Reaktionsfolge sind von A. Baeyer 1872 (5) und (6) beschrieben.

Man kondensiert dazu Chloralhydrat mit Benzol in Gegenwart von conc. H_2SO_4 und kocht das entstandene 1,1-Diphenyl-2,2,2-trichloräthan mit KOH in äthanolischer Lösung am Rückfluss. Eine Vorschrift für die anschliessende Oxydation und Nitrierung geben K. Lange & A. Zufall (7). Man trägt 1,1-Diphenyl-2,2-dichloräthylen bei höchstens +10°C in

rauchende HNO_3 ein und erwärmt vorsichtig auf $40-50^\circ\text{C}$.

Das 4,4'-Dinitrobenzophenon wird darauf in sein Oxim überführt, indem man das Keton mit Hydroxylamin-Hydrochlorid in sehr wenig Äthanol am Rückfluss kocht. Beim Abkühlen scheidet sich das Oxim in bereits fast analysenreinen, nahezu farblosen Kristallen ab. Diese ausgezeichnete Vorschrift stammt aus einer Veröffentlichung von A.W. Chapman & F.A. Fidler aus dem Jahre 1936 (8). Das reine 4,4'-Dinitrobenzophenonoxim zeigt einen Smp. von genau 195°C (Zers.), die Ausbeute beträgt 91,7 % der Theorie.

In $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NaOCH}_3$ löst sich das Oxim mit gelblicher Farbe, das Absorptionsmaximum liegt bei 361 m μ .

In Pyridin/ NaOH -10% orange, Maximum = 437 m μ .

4) 4,4'-Dinitrobenzophenon-2,4-dinitrophenylhydrazon:

Die Substanz ist noch nicht beschrieben. Sie wird dargestellt aus 4,4'-Dinitrobenzophenon und 2,4-Dinitrophenylhydrazin in äthanolischer H_2SO_4 . Die Verbindung kristallisiert aus Äthanol in orangegelben rhombischen Blättchen, der Smp. liegt bei $298-299^\circ\text{C}$, die Ausbeute beträgt 94,4 % der Theorie. Die Analysenwerte stimmen gut.

Die Substanz löst sich in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NaOCH}_3$ mit violetter Farbe, das Absorptionsmaximum liegt bei 558 m μ .

In Pyridin/ NaOH -10% erhält man eine blaue Farbe, das Maximum liegt hier bei 600 m μ .

5) 4,4'-Dinitrobenzophenon-4-nitrophenylhydrazon:

Die Verbindung ist noch nicht beschrieben. Die Darstellung erfolgt aus 4,4'-Dinitrobenzophenon und p-Nitrophenylhydrazin in Äthanol unter Zusatz von wenig Eisessig und etwas conc. HCl . Man erhält die Substanz in Form kleiner gelber Kristalle (aus Eisessig), der Smp. beträgt 307°C (Zers.), die Ausbeute liegt bei 67,6 % der Theorie. Die Analysenwerte stimmen gut auf die angenommene Formel.

In $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NaOCH}_3$ zeigt die Substanz eine grünblaue Farbe, das Absorptionsmaximum beträgt 608 m μ , ein Nebenmaximum liegt bei 418 m μ .

In Pyridin/ NaOH -10% wird eine blaugrüne Farbe erhalten, das Maximum liegt bei 672 m μ .

6) 4,4'-Dinitrobenzophenon-phenylhydrazon:

Auch diese Substanz ist noch nicht beschrieben, lediglich die Darstellung von 3,3'-Dinitrobenzophenon ist von F. Münchmeyer 1887 durchgeführt worden (9).

Das 4,4'-Dinitrobenzophenon-phenylhydrazon erhält man durch Umsatz von 4,4'-Dinitrobenzophenon mit Phenylhydrazin in Äthanol; es wird etwas conc. HCl und wenig Eisessig zugesetzt. Die Verbindung kristallisiert aus Eisessig in orangegelben rautenförmigen Kristallen mit einem Smp. von 258-259°C, die Ausbeute beträgt 66,3 % der Theorie. Die Analysenwerte bestätigen die angenommene Formel.

In $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NaOCH}_3$ löst sich die Verbindung mit gelber Farbe, das Absorptionsmaximum liegt bei 413 m μ .

In Pyridin/NaOH-10% zeigt die Verbindung eine blaugrüne Farbe, das Maximum liegt bei 673 m μ .

7) 4,4'-Dinitrodiphenyl-nitromethan:

Die Verbindung ist in der Literatur nicht beschrieben, es finden sich aber Vorschriften zur Darstellung von Diphenyl-nitromethan.

Die älteste Vorschrift dafür stammt aus dem Jahre 1894, der Verfasser ist M. Konowalow (10). Er nitriert Diphenylmethan mit verdünnter HNO_3 ($d=1,075$) im geschlossenen Rohr bei 100-105°C.

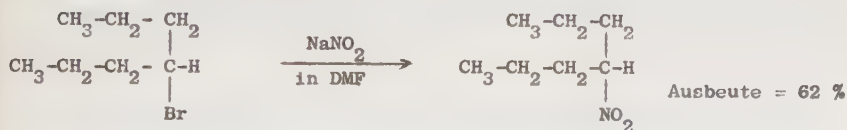
Diese Vorschrift wird vom gleichen Autor in den folgenden Jahren erweitert (11) und (12) und durch A. Hantzsch & O.W. Schultze ergänzt (13).

Eine andere Methode beschreibt A.I. Titov (14). Er nitriert Diphenylmethan mit NO_2 in CCl_4 bei Gegenwart von wasserfreiem CuSO_4 unter Durchleiten von Sauerstoff, er erhielt Ausbeuten von 53,4 % der Theorie. Ausführlicher ist diese Nitrierungsmethode in Organic Reactions 12, 127 (1962) beschrieben.

Die dritte Möglichkeit ist die Kondensation einer aktiven Methylen-Gruppe mit Alkylnitrat wie z.B. n-Propylnitrat. Kondensationsversuche mit den verschiedensten Verbindungen wurden durchgeführt von R. Boschan, R.T. Merrow & R.W. van Dolah (15). Auch W. Wislicenus und Mitarbeiter haben solche Kondensationsversuche veröffentlicht (16), (17), (18).

Die vierte Versuchsreihe geht von der Überlegung aus, dass Tetranitromethan mit Alkali ein gelbes Salz der Formel $[(O_2N)_3C]^- Na^+$ gibt, ein NO_2^+ -Ion ist also abgespalten worden. Dieses NO_2^+ -Ion könnte vom Alkalisalz des 4,4'-Dinitrodiphenylmethans aufgenommen werden und das gewünschte Nitromethanderivat liefern.

Die fünfte Darstellungsmöglichkeit beruht auf dem Austausch eines Halogenatoms gegen die NO_2 -Gruppe. Sehr viele Reaktionen dieser Art sind von N. Kornblum durchgeführt und beschrieben worden (19). Als Beispiel sei folgende Umsetzung angeführt:



In der Literaturstelle (19) sind auch Reaktionsbedingungen für eine grosse Zahl von Umsetzungen und die Anwendungsgrenzen des Verfahrens angegeben.

Um die Austauschreaktion in unserem Fall durchführen zu können, musste zunächst das 4,4'-Dinitrodiphenyl-brommethan dargestellt werden.

8) 4,4'-Dinitrodiphenyl-brommethan:

Die Verbindung ist noch nicht bekannt. Das 4,4'-Dinitrodiphenylmethan sollte sich jedoch gut bromieren lassen, da das zentrale C-Atom des Dinitrodiphenylmethans rein formal gesehen von den beiden Benzolringen her doppelt allylständig ist. Solche Allylbromierungen lassen sich mit N-Bromsuccinimid (NBS) sehr gut durchführen. Vorschriften für die Halogenierung mit NBS finden sich bei Ng. Buu-Hoi (20) und bei L. Horner & E.H. Winkelmann (21). Der zuerst genannte Autor gibt eine Vorschrift zur Bromierung von Diphenylmethan, er erhält das Bromderivat mit 81 % Ausbeute. Suzuki & Fujimoto (22) beschreiben die Darstellung von 9-Brom-fluoren mit 84,4 % Ausbeute aus Fluoren und NBS in Benzol. In Anlehnung an die zuletzt genannte Vorschrift wurde das 4,4'-Dinitrodiphenyl-brommethan dargestellt.

Man erhält ein Gemisch aus dem Bromderivat und dem Ausgangsprodukt, das sich nur durch eine langwierige fraktionierte Kristallisation aus Äther auftrennen lässt.

Diese fraktionierte Kristallisation wurde jedoch nur zur Reindarstellung des 4,4'-Dinitrodiphenylbrommethans für die Analyse durchgeführt, sonst wurde das erhaltene Gemisch weiterverarbeitet. Das reine Bromprodukt kristallisiert aus Äther in vierkantigen, schwach gelblich gefärbten Prismen, die einen Smp. von 96,5-97,5°C besitzen. Die Analysenwerte stimmten ausgezeichnet.

Die Umsetzung des Bromderivates zum entsprechenden NO₂-Derivat wurde nach der oben angegebenen Vorschrift von N. Kornblum (19) unter Berücksichtigung von zwei weiteren Veröffentlichungen von N. Kornblum und Mitarbeitern (23) und (24) versucht.

Nach diesen Vorschriften lässt man das Bromderivat mit NaNO₂ in Dimethylformamid bei Gegenwart von Harnstoff und Phloroglucin bei Zimmertemperatur reagieren.

Jede der fünf angeführten Methoden zur Darstellung von 4,4'-Dinitrodiphenyl-nitromethan wurde eingehend nachgearbeitet. Nachdem die ersten Orientierungsversuche ohne Ausnahme negative Ergebnisse erbrachten, wurde für jede der fünf Methoden eine Versuchsreihe durchgeführt. Durch Variation der Reaktionsbedingungen sollte versucht werden, das gewünschte Produkt doch noch zu erhalten. Wir wollten die Versuche wegen der Wichtigkeit der Verbindung nicht abbrechen, ohne möglichst alle Methoden versucht zu haben. Trotz einer grossen Zahl von Versuchen und trotz nahezu zweijähriger Arbeit an diesen Problem ist es uns nicht gelungen, den gewünschten Nitrokörper zu erhalten. Wenn überhaupt etwas anderes als das Ausgangsprodukt isoliert werden konnte, so war es stets das 4,4'-Dinitrobenzophenonoxim. Es wurde auch versucht, das 4,4'-Dinitrobenzophenonoxim zum entsprechenden Nitrokörper zu oxydieren. Dazu verwendeten wir HNO₃ verschiedener Konzentration und H₂O₂ (3-30%). Auch diese Versuche führten nicht zum Erfolg, wir erhielten hier in jedem Fall 4,4'-Dinitrobenzophenon als einziges Produkt.

Aus der Reihe der Triphenylmethanderivate wurden zwei Verbindungen dargestellt, nämlich das 4,4'-Dinitrotriphenylmethan als Gegenstück zum Malachitgrün und das 4,4',4''-Trinitrotriphenylmethan als Gegenstück zum Kristallviolett.

9) 4,4',4''-Trinitrotriphenylmethan:

Die Verbindung ist schon lange bekannt. A. Hantzsch & F. Hein (25) beschreiben 1919 die Darstellung der Verbindung durch direkte Nitrierung von Triphenylmethan mit einem Gemisch aus HNO_3 und H_2SO_4 bei 40°C . Das gleiche Verfahren wird von J.B. Shoesmith, C.E. Sosson & A.C. Hetherington (26) und von E.F. Caldin & J.C. Trickett (27) angewendet, nur werden hier tiefere Temperaturen bevorzugt. V.v. Richter (28) und M. Gomberg (29) beschreiben das intensiv violett-blaue Alkalisalz der Verbindung in alkoholischer KOH-Lösung. Wir verwendeten die Vorschrift von J.B. Shoesmith, C.E. Sosson & A.C. Hetherington (26), da die dort angegebene Methode die einfachste ist und die besten Ausbeuten liefert.

Man setzt trockenes und pulverisiertes Triphenylmethan mit einem Gemisch aus HNO_3 ($d=1,42$) und conc. H_2SO_4 bei einer Temperatur von -5 bis 0°C um, lässt auf 15°C erwärmen und giesst in kaltes Wasser. Der getrocknete Niederschlag wird aus Benzol umkristallisiert. Die Substanz kristallisiert in schwach gelben, unregelmässig begrenzten Schuppen mit einem Smp. von $212-213^\circ\text{C}$, die Ausbeute beträgt 36,1 % der Theorie.

In $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NaOCH}_3$ löst sich die Substanz mit blauvioletter Farbe; die Farbe geht relativ rasch zurück, das Absorptionsmaximum liegt bei 528 $\mu\mu$.

In Pyridin/ NaOH -10% erhält man eine blaugüne Farbe, die sehr schnell zurückgeht, das Maximum ist hier bei 822 $\mu\mu$.

Auf das unterschiedliche Verhalten in Natrium-methylat-Lösung und in Pyridin + NaOH -10% wird weiter unten eingegangen werden. Wir haben analoge Erscheinungen auch bei den anderen Substanzen beobachtet.

10) 4,4'-Dinitrotriphenylmethan:

Die Verbindung ist noch nicht beschrieben. Es ist mir jedoch gelungen, sie über eine Friedel-Crafts-Reaktion mit 4,4'-Dinitrodiphenylbrommethan zu erhalten. Zu diesem Verfahren wurde ich durch zwei Veröffentlichungen angeregt, und zwar von C.D. Nenitzescu, D.A. Isacescu & C.N. Ionescu (30) und von A. Werner & A. Grob (31). In der letzteren Literaturstelle wird die Darstellung von 9-Phenylfluoren aus 9-Chlorfluoren beschrieben.

In Anlehnung an diese Vorschrift wurde das 4,4'-Dinitrotriphenylmethan aus 4,4'-Dinitrodiphenyl-brommethan und Benzol in Gegenwart von wasserfreiem AlCl_3 dargestellt. Aus Äthanol kristallisiert die Verbindung in schwach gelblichen, unregelmässigen Schuppen, der Smp. liegt bei $175-176^\circ\text{C}$, die Ausbeute beträgt 67 % der Theorie. Die Analysenwerte stimmen gut auf die angenommene Formel.

In $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NaOCH}_3$ löst sich die Verbindung mit rosa Farbe, das Absorptionsmaximum liegt bei 484 m μ .

In Pyridin/ NaOH -10% erhält man eine violette Farbe, die sehr schnell zurückgeht, Maximum = 336 m μ .

Die bisher dargestellten und ausgemessenen Verbindungen gehören in die Klasse der Di- bzw. Triphenylmethanderivate. Zur Vervollständigung dieser Reihen wurden noch vier Derivate des Monophenylmethans synthetisiert und die Absorption in Pyridin/ NaOH -10% ausgemessen. Es handelt sich um Produkte, die in der Form ihrer Alkalisalze am Carbeniat-C-Atom eine Nitrophenylgruppe und ein chromophores System tragen.

11) 4-Nitrobenzaldehyd-phenylhydrazon:

Die Darstellung dieses Phenylhydrazons erfolgt nach einer Vorschrift von R. Lepetit (32) durch Umsatz äquivalenter Mengen von p-Nitrobenzaldehyd und Phenylhydrazin in Äthanol unter Zugabe von wenig conc. HCl . Die Verbindung kristallisiert aus Äthanol in granatroten Kristallen mit einem Smp. von $159,5-160^\circ\text{C}$, die Ausbeute beträgt 85 % der Theorie. In Pyridin/ NaOH -10% löst sich die Substanz mit intensiv grünblauer Farbe, die nach einiger Zeit zurückgeht; das Absorptionsmaximum liegt bei 686 m μ .

12) 4-Nitrobenzaldehyd-4-nitrophenylhydrazon:

Die Substanz wird nach einer Vorschrift von E. Hyde (33) dargestellt. Man setzt 4-Nitrobenzaldehyd mit p-Nitrophenylhydrazin in Äthanol nach Zugabe von einigen Tropfen conc. HCl um. Aus Äthanol-Aceton kristallisiert die Verbindung in rotorangen Nadeln mit einem Smp. von $249-250,5^\circ\text{C}$, die Ausbeute beträgt 75,7 % der Theorie. In Pyridin/ NaOH -10% wird eine grünstichig blaue Farbe erhalten, die sich relativ lange hält; das Absorptionsmaximum liegt bei 646 m μ .

13) 4-Nitrobenzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon:

Nach einer Vorschrift von O.L. Brady (34) stellt man das Produkt aus 4-Nitrobenzaldehyd und 2,4-Dinitrophenylhydrazin in äthanolischer H_2SO_4 dar. Nach dem Umkristallisieren aus Pyridin erhält man mikroskopisch feine, goldgelbe Nadeln, die sich bei ca. $320^\circ C$ zersetzen. Die Ausbeute beträgt 95,7 % der Theorie.

In Pyridin/NaOH-10% zeigt die Verbindung eine violettblaue Farbe, die sich lange Zeit unverändert hält; das Absorptionsmaximum liegt bei 576 m μ .

14) 4-Nitrobenzaldoxim:

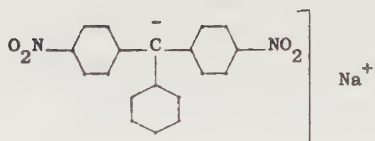
S. Gabriel & M. Horzberg (35) geben eine Vorschrift zur Darstellung des Produktes. Man übergießt p-Nitrobenzaldehyd mit einer wässrigen NaOH-Lösung und gibt zu diesem Gemisch festes Hydroxylamin-Hydrochlorid. Beim Ansäuern mit HCl-13% fällt das 4-Nitrobenzaldoxim fast analysenrein aus. Die Substanz kristallisiert aus Äthanol-Wasser in hellgelben Nadeln, der Smp. beträgt $129-130^\circ C$, die Ausbeute liegt bei 95,3 % der Theorie.

In Pyridin/NaOH-10% löst sich die Verbindung mit gelber Farbe, das Absorptionsmaximum befindet sich bei 420 m μ .

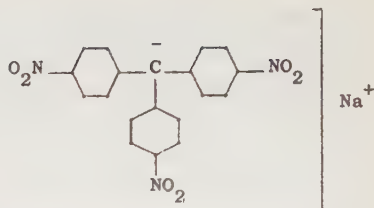
Wegen der ausführlichen Beschreibung der Darstellung aller oben angeführten Verbindungen sei auf den Experimentellen Teil der Arbeit verwiesen.

In der nun folgenden Untersuchung über die Inversion der Chromophore werden hauptsächlich Carbeniat-Formeln als Beispiele angegeben. Wie bereits auf Seite 9 erwähnt, sind diese Formeln nur im Sinne von Extremformeln der Mesomerielehre aufzufassen. Im unangeregten Grundzustand stellt sich Mesomerie zwischen allen möglichen Grenzformen in Richtung auf chinonähnliche Zustände ein.

Zunächst sollen die Nitroderivate des Triphenylmethans betrachtet werden. Die beiden Alkalisalze des Dinitro- bzw. Trinitrotriphenylmethans sollten die Inversion der Chromophore zeigen.



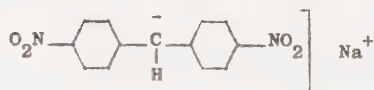
Na-Salz des 4,4'-Dinitro-
triphenylmethans



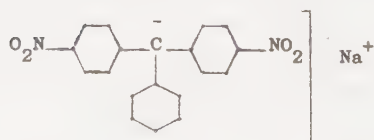
Na-Salz des 4,4',4''-Trinitro-
triphenylmethans

Falls hier die gleichen Verhältnisse vorliegen, wie es bei der Inversion der Auxochrome der Fall ist, so müsste das Na-Salz des 4,4'-Dinitrotriphenylmethans tieferfarbig sein als das Na-Salz des 4,4',4''-Trinitrotriphenylmethans. Vergleicht man die beiden Spektren der Verbindungen, so sieht es so aus, als ob eine Inversion der Chromophore nicht eintritt. Das Alkalisalz des 4,4'-Dinitrotriphenylmethans ist hellerfarbig (Absorptionsmaximum = 484 mμ) als dasjenige des 4,4',4''-Trinitrotriphenylmethans (Absorptionsmaximum = 528 mμ). Beide Messungen wurden in CH₃OH/NaOCH₃ ausgeführt.

Das Spektrum des Na-Salzes von 4,4'-Dinitrotriphenylmethan in CH₃OH/NaOCH₃ ist jedoch von einer Form, die annehmen lässt, dass die Salzbildung in diesem Medium nur sehr unvollständig eintritt. Ausserdem fällt auf, dass beim Vergleich der Absorptionsspektren der Na-Salze von 4,4'-Dinitrotriphenylmethan und von 4,4'-Dinitrodiphenylmethan in obigem Lösungsmittel beim Übergang vom Diphenyl- zum Triphenylmethanderivat ein hypsochromer Effekt eintritt:



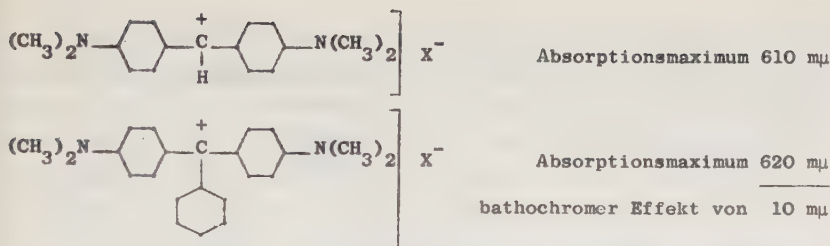
Absorptionsmaximum 510 mμ



Absorptionsmaximum 484 mμ

hypsochromer Effekt von 26 mμ

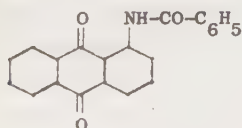
Normalerweise tritt bei der Einführung eines Benzolkernes in ein farbiges Molekül aber ein bathochromer Effekt auf:



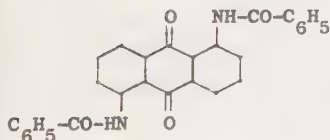
Es wurde deshalb ein Lösungsmittelgemisch gesucht, das eine vollständigere Salzbildung bei den Triphenylmethanderivaten hervorruft, wir fanden es in dem Gemisch Pyridin/NaOH-10%.

Zur Wahl dieses Gemisches wurden wir durch eine sehr interessante Veröffentlichung von W. Bradley (36) angeregt. Unter dem Titel "Recent Progress in the Chemistry of Dyes and Pigments" beschreibt der Verfasser, dass Anthrachinonderivate mit extrem schwach saurer NH-Gruppe Alkalisalze bilden, wenn man die Substanzen in trockenem Pyridin löst und einige Tropfen einer konzentrierten methanolischen KOH-Lösung zugibt. Diese Salze werden durch Zugabe von Methanol sehr leicht hydrolysiert.

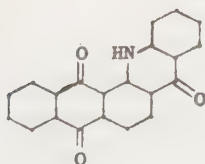
Aus vielen Beispielen zu dieser Erscheinung seien die folgenden vier herausgegriffen:



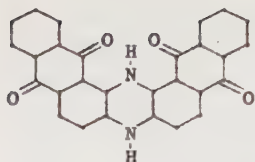
1-Benzamidoanthrachinon
 in Pyridin gelb
 in Pyridin + KOH violettrot



1,5-Dibenzamidoanthrachinon
 in Pyridin goldgelb
 in Pyridin + KOH violett



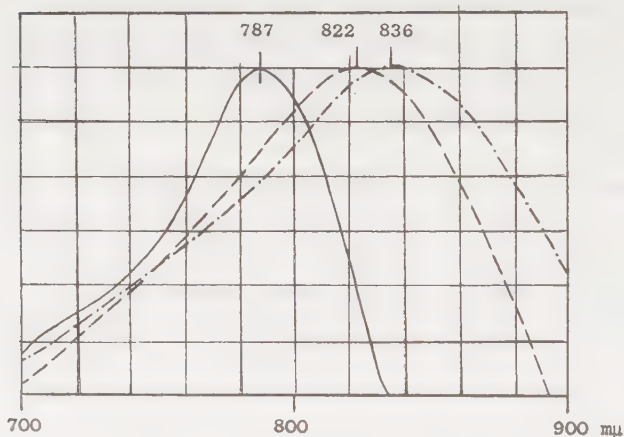
1,2-Phthaloylacridon
 in Pyridin bläulich rosa
 in Pyridin + KOH intensiv grün



N,N'-Dihydro-1,2,7,8-diphtaloylphenazin

in Pyridin blau
in Pyridin + KOH grün

Wenden wir dieses Gemisch auf unsere drei Nitrokörper der Di- und Triphenylmethanreihe an, so zeigen die zunächst untersuchten Derivate Absorptionsmaxima, die nicht mehr im sichtbaren Gebiet des Spektrums liegen. Alle drei Banden haben ihr Maximum im nahen Infrarot, die auftretenden Farben werden vom absteigenden Ast der Hauptabsorptionsbande und von Nebenabsorptionen im sichtbaren Gebiet verursacht.



Figur 1) Absorptionsspektren der Na-Salze von
 ————— = 4,4'-Dinitrodiphenylmethan
 - · - · - = 4,4'-Dinitrotriphenylmethan
 - - - - - = 4,4',4''-Trinitrotriphenylmethan
 gemessen in Pyridin/NaOH-10%.

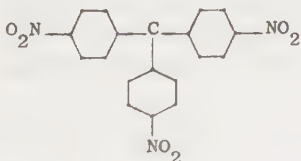
Die Spektren entsprechen hier den Erwartungen. Beim Übergang von 4,4'-Dinitrodiphenylmethan zu 4,4'-Dinitrotriphenylmethan zeigen die Alkalisalze beider Verbindungen einen bathochromen Effekt von 49 mμ. Die Einführung eines Benzolringes in das Alkalisalz des 4,4'-Dinitrodiphenylmethans wirkt also farbvertiefend.

Für unser Thema weitaus wichtiger sind jedoch die Spektren der Na-Salze von 4,4'-Dinitro- und 4,4',4''-Trinitrotriphenylmethan.

Wie aus Figur 1) ersichtlich ist, liegt das Absorptionsmaximum des Na-Salzes von 4,4'-Dinitrotriphenylmethan in Pyridin/NaOH-10% bei 836 m μ . Die Einführung einer weiteren NO₂-Gruppe führt zum 4,4',4''-Trinitrotriphenylmethan, dessen Na-Salz noch tieferfarbig sein sollte, da es ja einen NO₂-Chromophor mehr enthält. Diese tiefere Farbe sollte jedoch nur dann auftreten, wenn die Inversion der Chromophore nicht existieren würde. Das Absorptionsmaximum dieses Salzes zeigt aber ein Maximum bei 822 m μ , also eine Verschiebung um 14 m μ nach kürzeren Wellen.

Dieser hypsochrome Effekt zeigt, dass die Analogie zwischen diesen beiden Na-Salzen und dem Verbindungspaar Malacnitgrün - Kristallviolett nicht nur von der Struktur her gegeben ist, sondern dass auch das optische Verhalten dieser Verbindungen einander entspricht. So wie beim Übergang von Malachitgrün zu Kristallviolett eine Inversion der Auxochrome eintritt, so erfolgt beim Übergang vom Na-Salz des 4,4'-Dinitrotriphenylmethans zum Na-Salz des 4,4',4''-Trinitrotriphenylmethans eine Inversion der Chromophore.

Zur Interpretation der Kurven von Figur 1) muss allerdings eine Einschränkung gemacht werden. In einer Veröffentlichung von K. Ziegler & E. Boye (37) wird die Darstellung des 4,4',4''-Trinitrotriphenylmethyl-Radikals beschrieben, das die Autoren in analysenreiner Form fassen konnten, und das an der Luft einige Zeit haltbar ist:



4,4',4''-Trinitrotriphenylmethyl

Die Darstellung dieses Radikals gelang über das Na-Salz des 4,4',4''-Trinitrotriphenylmethans, das mit 4,4',4''-Trinitrotriphenylbrommethan in trockenem Pyridin unter Stickstoffatmosphäre umgesetzt wurde. Die sich dabei abscheidenden Kristalle wurden gereinigt, es sind nach der Beschreibung der Verfasser feine Kriställchen mit kupferrotem Oberflächenglanz.

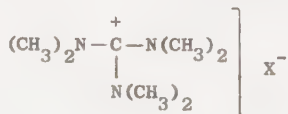
Im durchfallenden Licht zeigt das kristallisierte Radikal eine grüne Farbe. Die Lösung des sehr schwer löslichen Radikals in trockenem Pyridin ist grün, das Absorptionsmaximum wurde von der Verfassern nicht gemessen. Auch durch Umsatz des Na-Salzes von 4,4',4''-Trinitrotriphenylmethan mit AgNO_3 in trockenem Pyridin erhielten K. Ziegler & E. Boye neben elementarem Ag das 4,4',4''-Trinitrotriphenylmethyl-Radikal in kristallisierter Form. Bei längerem Liegenlassen an der Luft verfärbten sich die Kristalle, die Verfasser konnten durch die Analyse des erhaltenen Produktes nachweisen, dass sich 4,4',4''-Trinitrotriphenylmethyl-peroxyd gebildet hatte.

Die auf der vorhergehenden Seite gegebene Interpretation der Kurven von Figur 1) in Pyridin/NaOH-10% kann nur dann richtig sein, wenn sich dieses Radikal nicht bildet. Unserer Meinung nach unterliegt es keinem Zweifel, dass das blaugrüne Alkalisalz des 4,4',4''-Trinitrotriphenylmethans mit dem von K. Ziegler & E. Boye dargestellten Radikal nicht identisch ist. Wir haben dafür folgende Gründe:

K. Ziegler & E. Boye erwähnen mehrmals, dass sich das Radikal nur in trockenem Pyridin bildet. Das Alkalisalz des 4,4',4''-Trinitrotriphenylmethans wurde aber in einer Lösung ausgemessen, die neben Pyridin noch 10%-ige wässrige NaOH-Lösung enthält.

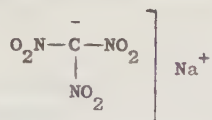
Der zweite Grund ist der Unterschied in der Farbe der Verbindungen. Das Radikal löst sich in Pyridin mit grüner Farbe, unser Alkalisalz ist jedoch blaugrün.

Noch eine dritte Tatsache spricht gegen das Vorhandensein des Radikals. Man kann das Absorptionsmaximum des Alkalisalzes von 4,4',4''-Trinitrotriphenylmethan durch folgenden Vergleich in etwa abschätzen: Das Absorptionsmaximum des Carbeniumsalzes von Hexamethylguanidin liegt noch völlig im ultravioletten Bereich des Spektrums:



Befindet sich zwischen den drei Dimethylaminogruppen und dem C^+ -Atom je ein Benzolring, so haben wir das Kristallviolett mit einem Maximum von rd. 590 m μ vor uns, es ist eine starke bathochrome Verschiebung eingetreten.

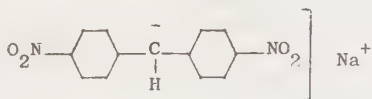
Die dem Hexamethylguanidin entsprechende Verbindung mit NO_2 -Gruppen ist das Trinitromethan, das mit Alkali ein gelbes Salz bildet:



Schaltet man hier zwischen die drei NO_2 -Gruppen und das Carbeniat-C-Atom je einen Benzolring, so erhalten wir das Na-Salz des 4,4',4''-Trinitrotriphenylmethans. Nimmt man nun eine bathochrome Verschiebung von der gleichen Grösse wie oben an, so sollte das Absorptionsmaximum in diesem Fall mindestens bei 700 μ liegen. Wir fanden in Pyridin/NaOH-10% ein Maximum von 822 μ , das also recht gut mit dem geschätzten Wert übereinstimmt.

Allerdings ist das Salz in diesem Lösungsmittel nicht beständig, es wird relativ rasch zerstört. Die Farbe der Lösung geht dabei bis zu einem hellen Gelb zurück. Wir haben uns deshalb bemüht, den Zeitverlust zwischen dem Lösen der Substanzen und dem Ausmessen des Spektrums so klein wie nur möglich zu halten.

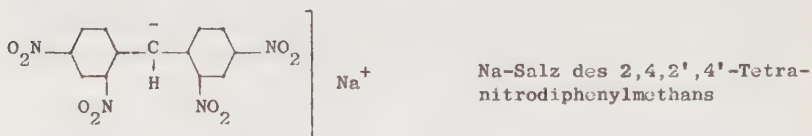
Der Ausgangspunkt der Untersuchungen über die Inversion der Chromophore bei den Dinitrodiphenylmethanderivaten ist das Analogon zum Michlerschen Hydrolblau, das Na-Salz des 4,4'-Dinitrodiphenylmethans:



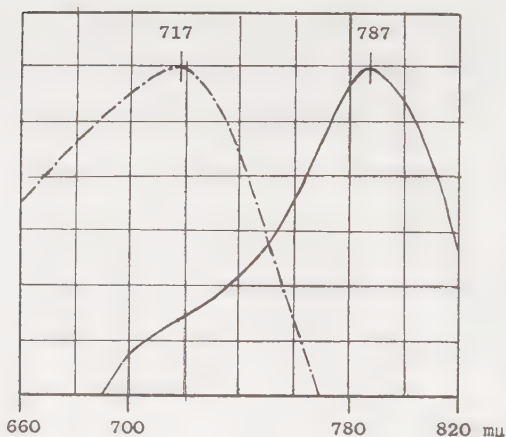
Die Substanz zeigt in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NaOCH}_3$ ein Absorptionsmaximum von 510 μ im sichtbaren Gebiet. Die Breite und die geringe Extinktion der Kurve lassen aber vermuten, dass hier keine Salzbildung erfolgt ist. Aus der Tatsache, dass Nitrobenzol durch NaOCH_3 in Azoxybenzol umgewandelt wird, schliessen wir, dass wir es in diesem Lösungsmittel mit einem Gemisch von Reduktionsprodukten des 4,4'-Dinitrodiphenylmethans zu tun haben.

Im Gegensatz zu obigem Lösungsmittel erfolgt in Pyridin/NaOH-10% mit Sicherheit eine Salzbildung; das Maximum liegt hier bei 787 μ (Absorptionskurve siehe Figur 1)).

Führt man in dieses Farbsalz weitere Chromophore ein, so sollte normalerweise eine bathochrome Verschiebung des Maximums eintreten:



In $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NaOCH}_3$ haben wir für diese Substanz ein Maximum von 685 m μ erhalten. Da jedoch festgestellt werden konnte, dass dieses Gemisch eventuell nicht zur Salzbildung ausreicht, wurde die Messung in Pyridin/NaOH-10% wiederholt. Dabei ergibt sich folgendes Bild:



Figur 2) Absorptionsspektren der Na-Salze von
 ————— = 4,4'-Dinitrodiphenylmethan
 - - - - - = 2,4,2',4'-Tetranitrodiphenylmethan
 gemessen in Pyridin/NaOH-10%.

Wir stellen fest, dass beim Übergang vom Dinitro- zum Tetranitrodiphenylmethan ein hypsochromer Effekt eintritt. Er beträgt 70 m μ , wenn man die Spektren der beiden Verbindungen in Pyridin/NaOH-10% vergleicht.

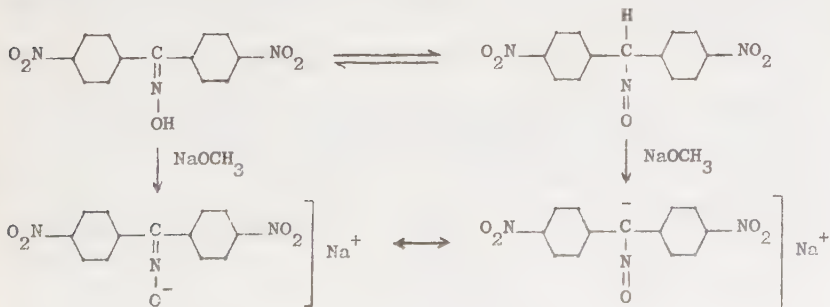
Bringt man am zentralen C-Atom des Michlerschen Hydrolblaus eine NH_2 -Gruppe an, so gelangt man zum Auramin, es tritt Inversion der Auxochrome ein (vgl.S.5).

Das zentrale C-Atom des Alkalisalzes von 4,4'-Dinitrodiphenylmethan trägt in der Carbeniat-Extremform eine negative Ladung, es ist also ein starkes Auxochrom. Schwächt man diese negative Ladung ab, so muss sich auch der Auxochromcharakter abschwächen, die Absorption muss hypsochrom verschoben werden.

Das ideale Gegenstück zum Auramin wäre das Na-Salz des 4,4'-Dinitrodiphenyl-nitromethans. Wie auf Seite 16 bereits erwähnt wurde, ist es uns trotz grosser Mühe nicht gelungen, diese Substanz zu erhalten. Wir sind deshalb gezwungen, anstelle der NO_2 -Gruppe andere Chromophore einzuführen. Diese Chromophore sollten ähnliche Effekte hervorrufen, auch sie sollten die negative Ladung des zentralen C-Atoms abschwächen.

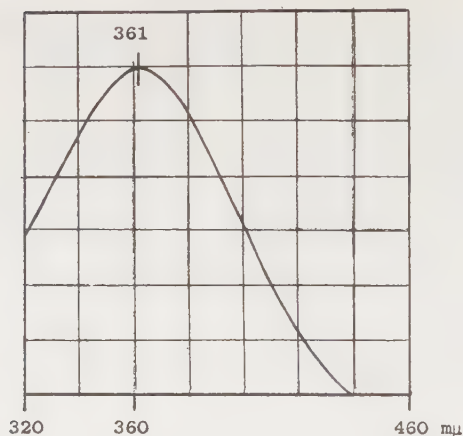
Zunächst wurde versucht, eine Nitrosogruppe am zentralen C-Atom des 4,4'-Dinitrodiphenylmethans anzubringen. Die NO -Gruppe ist ein starker Elektronensauger und damit auch ein starker Chromophor.

Wir benötigen für diese Untersuchung das 4,4'-Dinitrobenzophenonoxim, das mit der eigentlich gewünschten Nitrosoverbindung tautomer ist:



Von den beiden tautomeren Formeln leiten sich die beiden Salze ab, es sind zwei Extremformen des gleichen Salzes. Die Carbeniat-Form rechts unten zeigt im Formelbild den am zentralen C-Atom angebrachten Nitrosochromophor.

Diese NO-Gruppe muss die negative Ladung des zentralen C-Atoms abschwächen und damit das Absorptionsmaximum hypsochrom verschieben.

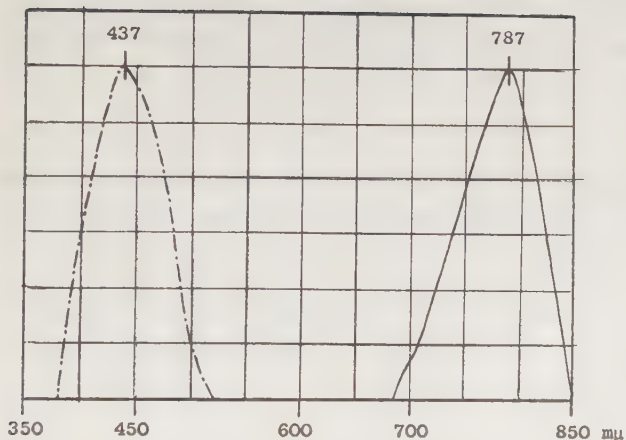


Figur 3) Absorptionsspektrum des Na-Salzes von
4,4'-Dinitrobenzophenon-oxim,
gemessen in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NaOCH}_3$.

In diesem Fall scheint $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NaOCH}_3$ zur Salzbildung zu genügen, denn das Oxim kann bereits mit 10%-iger wässriger NaOH-Lösung in das Salz überführt werden. Das Maximum in diesem Medium ist nahezu das gleiche, es liegt bei 354 mμ.

Das Spektrum des Na-Salzes von 4,4'-Dinitrobenzophenonoxim muss jedoch in Pyridin/NaOH-10% ausgemessen werden, um das Maximum mit demjenigen des Grundkörpers vergleichen zu können.

Man erhält folgendes Bild:



Figur 4) Absorptionsspektren der Na-Salze von
 ————— = 4,4'-Dinitrodiphenylmethan
 - - - - - = 4,4'-Dinitrobenzophenonoxim,
 gemessen in Pyridin/NaOH-10%.

Die Einführung einer NO-Gruppe an das zentrale C-Atom des Grundkörpers verursacht also die erwartete Inversion der Chromophore. Das Maximum wird dabei sogar um 350 mμ, d.h. um fast die Breite des gesamten sichtbaren Gebiets des Spektrums hypsochrom verschoben.

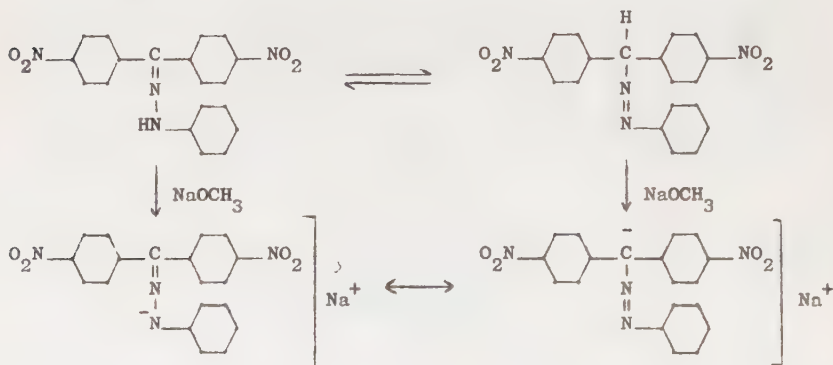
Am Beispiel des Na-Salzes des 4,4'-Dinitrobenzophenonoxims lässt sich auch der Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Absorption zeigen.

In CH₃OH zeigt das Na-Salz des Oxims eine gelbliche Farbe, das Maximum liegt bei 361 mμ. Misst man das Spektrum des Salzes dagegen in Pyridin, so erhält man eine orange Lösung, das Maximum ist hier bei 437 mμ. Das Maximum des gleichen Salzes wird also unter dem Einfluss des Lösungsmittels Pyridin um 76 mμ bathochrom verschoben.

Es sei erwähnt, dass bei den anschliessend zu besprechenden Dinitrobenzophenon-phenylhydrazonen ähnliche Lösungsmiteleinflüsse beobachtet werden.

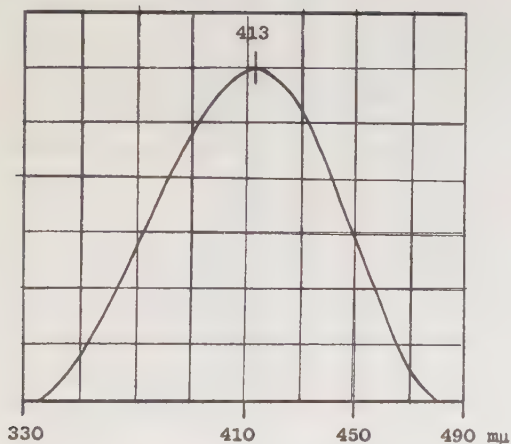
Eine weitere chromophore Gruppe ist die Azogruppe, auch sie ist ein Elektronensauger. Bringt man sie an das zentrale C-Atom des 4,4'-Dinitrodiphenylmethans, so sollte ihr Alkalisalz bei kürzeren Wellen als das Alkalisalz des 4,4'-Dinitrodiphenylmethans absorbieren, es sollte demnach auch hier Inversion der Chromophore eintreten.

Die dazu untersuchte Verbindung ist das Phenylhydrazon des 4,4'-Dinitrobenzophenons, das mit dem eigentlichen Azokörper tautomer ist:



Wie beim vorher besprochenen Dinitrobenzophenonoxim leiten sich auch hier von den beiden tautomeren Formen zwei Alkalisalze ab, die zwei mesomere Grenzformen des gleichen Na-Salzes darstellen. In der Carbeniat-Extremformel rechts sieht man im Formelbild den Azochromophor, der direkt mit dem C⁻-Auxochrom verbunden ist, und der die negative Ladung des zentralen C-Atoms abschwächen sollte.

Umgekehrt zeigt die Azeniat-Extremformel links einen Azomethin-Chromophor, der direkt am Azeniat-N-Auxochrom befestigt ist. Auch hier tritt Abschwächung der negativen Ladung des Auxochroms N⁻ ein. Beide Extremformen sind neben den anderen möglichen Grenzformen an der Mesomerie beteiligt. Die Elektronenverteilung im unangeregten Grundzustand liegt zwischen denen der verschiedenen Grenzformen. Es muss, wie bereits angedeutet, erwartet werden, dass eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums im Vergleich zum Na-Salz des 4,4'-Dinitrodiphenylmethans eintritt.

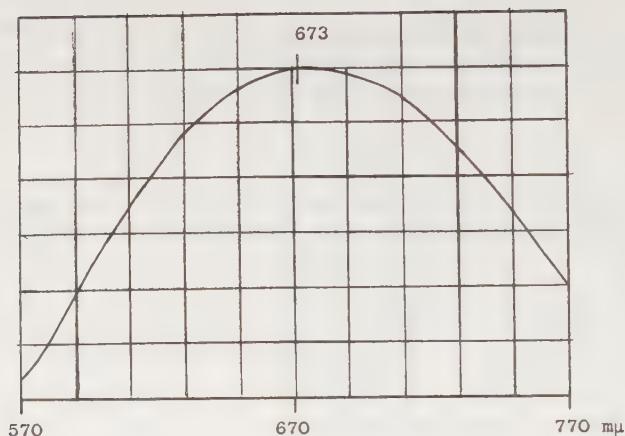


Figur 5) Absorptionsspektrum des Na-Salzes von 4,4'-Dinitrobenzophenon-phenylhydrazon, gemessen in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NaOCH}_3$.

Dieser Wert würde tatsächlich eine sehr bedeutende Hypsochromie darstellen.

Zunächst musste jedoch geprüft werden, ob dieses Maximum von 413 mμ nicht von der Lösungsfarbe des 4,4'-Dinitrobenzophenonphenylhydrazons in CH_3OH alleine herrührt, da die Verbindung sich in diesem Lösungsmittel ebenfalls mit gelber Farbe löst. Die Messung ohne NaOCH_3 ergab ein Absorptionsmaximum von 411 mμ. Die Differenz von 2 mμ liegt innerhalb der Fehlergrenze des Spektrophotometers, sodass wir annehmen müssen, dass eine Salzbildung in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NaOCH}_3$ gar nicht stattgefunden hat.

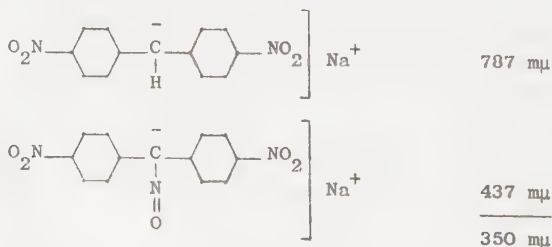
Die Messung wurde in Pyridin/ NaOH -10% wiederholt, hier sollte mit Sicherheit Salzbildung erfolgen:

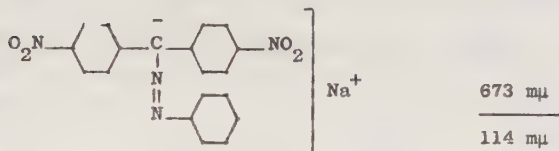
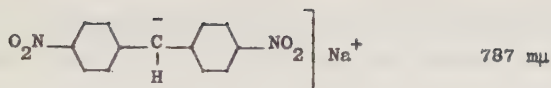


Figur 6) Absorptionsspektrum des Na-Salzes von 4,4'-Dinitrobenzophenon-phenylhydrazon, gemessen in Pyridin/NaOH-10%.

Figur 1) zeigt das Absorptionsspektrum des Na-Salzes von 4,4'-Dinitrodiphenylmethan in Pyridin/NaOH-10%, es beträgt 787 mμ. Wir haben also auch hier eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums, und zwar um 114 mμ. Unsere Erwartung findet sich demnach voll bestätigt.

Interessant ist auch der Vergleich der Stärke der beiden am zentralen C-Atom befindlichen Chromophore, wie die folgende Aufstellung zeigen soll; verglichen werden die Absorptionsmaxima in Pyridin/NaOH-10%:



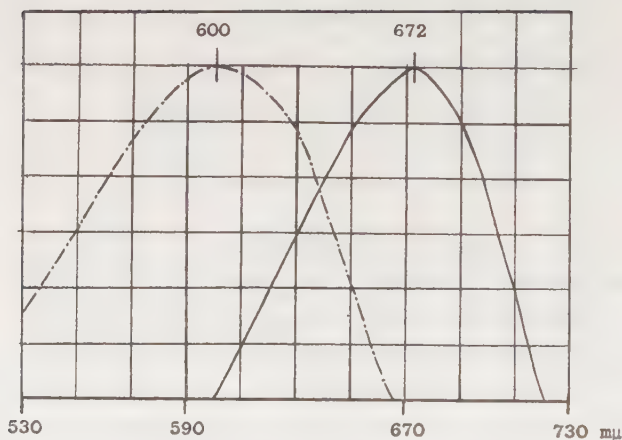


Bekanntlich ist die NO-Gruppe ein stärker acidifizierender Chromophor als die Phenylazogruppe. Dies geht schon allein aus der Tatsache hervor, dass die salpetrige Säure ON-OH stärker sauer ist als das Phenyldiazohydroxyd $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-OH}$. Das bedeutet mit anderen Worten, dass die NO-Gruppe in unserem Fall die negative Ladung des zentralen C-Atoms in grösserem Masse abschwächt, als das die Azogruppe bewirken kann. Das Absorptionsmaximum des Na-Salzes des 4,4'-Dinitrobenzophenonoxims muss demnach stärker hypsochrom verschoben werden als das Maximum des Na-Salzes von 4,4'-Dinitrobenzophenon-phenylhydrazon. Betrachtet man die obige Aufstellung daraufhin, so sieht man, dass diese allgemeine Regel auch hier ihre Gültigkeit behält. Das Na-Salz mit dem NO-Chromophor verursacht einen hypsochromen Effekt von 350 mμ, des Na-Salz mit der Azogruppe einen solchen von nur 114 mμ.

In der Carbeniat-Extremform des Na-Salzes von 4,4'-Dinitrobenzophenon-phenylhydrazon befindet sich also eine Azogruppe direkt am C⁻-Auxochrom, der hypsochrome Effekt beträgt 114 mμ.

Wir wollen nun in den nicht substituierten Ring weitere Nitrogruppen einführen, und zwar zunächst in die p-, dann auch noch in die o-Stellung.

Um vergleichbare Werte zu erhalten, müssen die Spektren in Pyridin-NaOH-10% ausgemessen werden; das 4,4'-Dinitrobenzophenonphenylhydrazon bildet in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NaOCH}_3$ kein Salz:



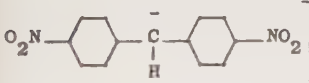
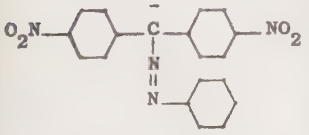
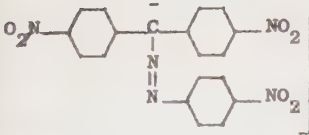
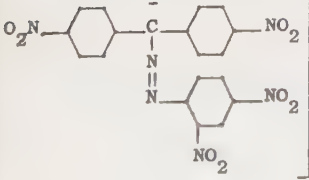
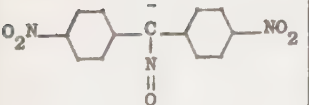
Figur 7) Absorptionsspektren der Na-Salze von
 ————— = 4,4'-Dinitrobenzophenon-4-nitrophenylhydrazon
 - - - - - = 4,4'-Dinitrobenzophenon-2,4-dinitrophenylhydrazon,
 gemessen in Pyridin/NaOH-10%.

Vergleicht man nun das Spektrum aus Figur 6) mit diesen Spektren, so stellt man zunächst fest, dass die Einführung einer NO_2 -Gruppe in die p-Stellung zur Azogruppe auf das langwellige Maximum keine Auswirkung hat, die Absorption bleibt stehen. Das kurzwellige, weitaus schwächere Maximum wird allerdings von 402 mμ auf 472 mμ bathochrom verschoben. Führt man jedoch einen zweiten NO_2 -Chromophor in die o-Stellung zur Azogruppe ein, so geht die Absorption von 672 mμ auf 600 mμ zurück.

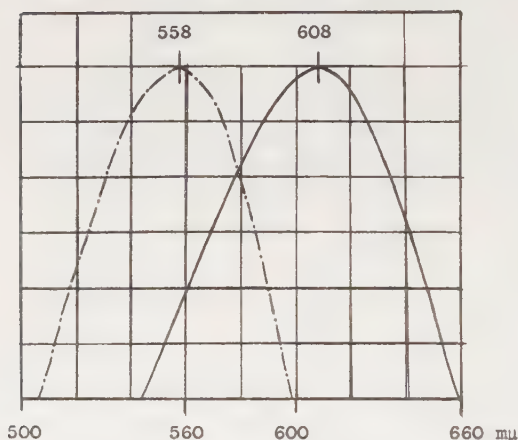
Mit der Deutung dieses Phänomens müssen wir zur Zeit noch zurückhaltend sein. Dass beim Übergang von einem 4-Nitro-azokörper zum analogen 2,4-Dinitro-azokörper hypsochrome Effekte auftreten können, ist in der Reihe der Azofarbstoffe vielfach beobachtet worden. So ist das Kupplungsprodukt von diazotiertem p-Nitranilin mit β-Naphtol als Festkörper rot, das Kupplungsprodukt von diazotiertem Dinitranilin aber nur orange.

Dies ist von manchen Autoren auf eine sterische Hinderung zurückgeführt worden. Die systematische Untersuchung von Azofarbstoffen aus Dinitranilin, welche im Ring der passiven Komponente keine o-ständigen Gruppen tragen, steht noch aus. Wir können also einstweilen noch nicht entscheiden, ob wir es hier mit einer Verstärkung der Inversion der Chromophore oder aber mit dem gleichen Effekt wie bei den erwähnten Azokörpern zu tun haben.

Die Einführung der zweiten NO_2 -Gruppe verursacht zwar einen hypsochromen Effekt, der aber bei weitem nicht denjenigen erreicht, der durch die Anbringung des sehr starken Chromophors $-\text{NO}$ am zentralen C-Atom hervorgerufen wird:

	Na^+	787 $\text{m}\mu$	Differenz
	Na^+	673 $\text{m}\mu$	-114 $\text{m}\mu$
	Na^+	672 $\text{m}\mu$	-115 $\text{m}\mu$
	Na^+	600 $\text{m}\mu$	-187 $\text{m}\mu$
	Na^+	437 $\text{m}\mu$	-350 $\text{m}\mu$

Auch in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NaOCH}_3$ lassen sich wenigstens die beiden Phenylhydrazone mit einer und mit zwei NO_2 -Gruppen vergleichen, für das nicht nitrierte Phenylhydrazon ist dieses Medium zur Salzbildung zu schwach:



Figur 8) Absorptionsspektren der Na-Salze von
 ————— = 4,4'-Dinitrobenzophenon-4-nitrophenylhydrazon
 - - - - - = 4,4'-Dinitrobenzophenon-2,4-dinitrophenylhydrazon,
 gemessen in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NaOCH}_3$.

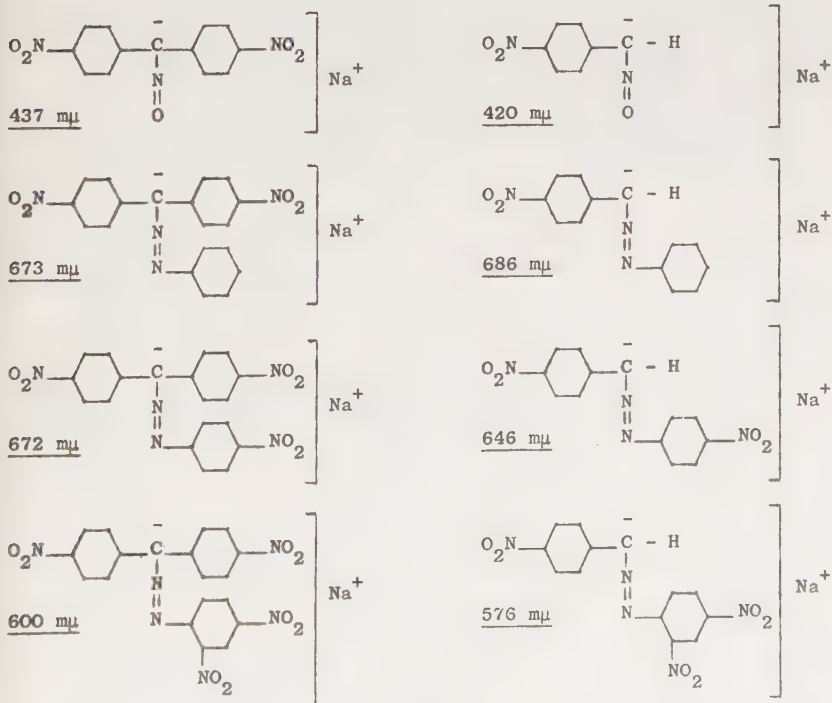
Die Einführung der zweiten NO_2 -Gruppe verursacht also auch in diesem Lösungsmittel eine Inversion der Chromophore, das Absorptionsmaximum wird um 50 mμ hypsochrom verschoben.

Auch bei diesen Phenylhydrazonen tritt ein Lösungsmittelleffekt auf, wie wir ihn bereits auf Seite 29 festgestellt haben.

Das Na-Salz des 4,4'-Dinitrobenzophenon-4-nitrophenylhydrazons löst sich in CH_3OH mit grünblauer Farbe, das Maximum liegt bei 608 mμ. Das gleiche Salz zeigt in Pyridin eine blaugrüne Farbe, das Maximum ist hier bei 672 mμ. Das Lösungsmittel Pyridin verursacht also bei diesem Salz einen bathochromen Effekt von 64 mμ.

Einen ähnlichen Lösungsmittleinfluss beobachtet man beim Na-Salz des 4,4'-Dinitrobenzophenon-2,4-dinitrophenylhydrazons. Hier erfolgt durch das Lösungsmittel Pyridin eine bathochrome Verschiebung des Maximums um 42 m μ .

Bisher konnte also in allen untersuchten Fällen eine Inversion der Chromophore festgestellt werden. Zur Vervollständigung der Arbeit fehlen nun noch Derivate des Monophenylmethans. In der folgenden Aufstellung sind diese Derivate den entsprechenden Verbindungen des Diphenylmethans gegenübergestellt:



Sämtliche angegebenen Absorptionsmaxima wurden in Pyridin/NaOH-10% ausgemessen.

Die beiden Substanzgruppen unterscheiden sich jeweils durch das Fehlen einer $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$ -Gruppierung. Der Elektronenüberschuss am zentralen C-Atom sollte bei den Toluolderivaten grösser sein, da ja bei diesen Verbindungen ein elektronensaugender Rest weniger vorhanden ist. Dadurch müsste das Auxochrom C^- stärker hervortreten, die Alkalisalze der Toluolderivate sollten also tieferfarbiger sein als die der Diphenylmethanderivate.

Dem steht jedoch die Tatsache gegenüber, dass das Resonanzsystem bei den Toluolderivaten im Vergleich zu den Diphenylmethanderivaten stark verkürzt ist. Wir können also in Bezug auf die Farbigkeit der Salze keine Voraussagen machen.

Die Gegenüberstellung auf der vorhergehenden Seite zeigt, dass die Na-Salze der Diphenylmethanreihe durchweg tieferfarbiger sind als diejenigen der Monophenylmethanreihe.

Wir wollen im Folgenden versuchen, dafür eine Erklärung zu finden.

Der Einfluss einer NO_2 -Gruppe auf das zentrale C-Atom wird durch die Zwischenschaltung eines Benzolringes stark abgeschwächt. Dieser abschwächende Einfluss eines Benzolringes auf die Substituentenwirkung tritt einprägsam in Erscheinung beim Vergleich von p-Nitrophenol mit Salpetersäure und von p-Nitrotoluol mit Nitromethan. HNO_3 ist eine starke Säure, p-Nitrophenol ist weit schwächer sauer; Nitromethan gibt mit wässr. gem. Alkali ein Salz, p-Nitrotoluol ist zur Salzbildung mit wässrigem Alkali nicht fähig.

So ist also die p-Nitrophenyl-Gruppe nur eine schwach acidifizierende Gruppierung.

Bringen wir nun einen Chromophor unmittelbar an das Carbeniat-C-Atom, so muss - verglichen mit dem Alkalisalz des 4,4'-Dinitrodiphenylmethans - aus drei Gründen ein hypsochromer Effekt eintreten:

Erstens ist das Resonanzsystem um einen Benzolring verkürzt. Zweitens schwächt der unmittelbar mit dem Carbeniat-C-Atom verbundene Chromophor den Elektronenüberschuss ab, sodass das unbesetzte

Elektronenpaar sich nur in geringem Grad an der Mesomerie durch den p-Nitrophenylrest hindurch beteiligen kann.

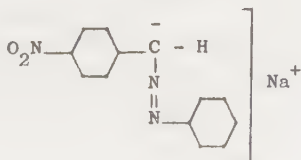
Schliesslich haben wir es in diesen Farbsalzen mit elektronisch stark unsymmetrischen Gebilden zu tun, was nach der bekannten Regel von G.L. Brooker ein starkes Absinken des Maximums unter den aus den beiden symmetrischen Muttersubstanzen errechneten Mittelwert zur Folge haben muss.

Je mehr wir den Chromophorcharakter der am C^- befindlichen Gruppierung verstärken, desto stärker sollte das Absinken des Maximums in Erscheinung treten. Dies ist nun in obiger Reihe tatsächlich der Fall. Der Nitro- und der Dinitro-phenylazo-Rest sind stärker elektronenbindende Chromophorsysteme als der nicht nitrierte Phenylazorest.

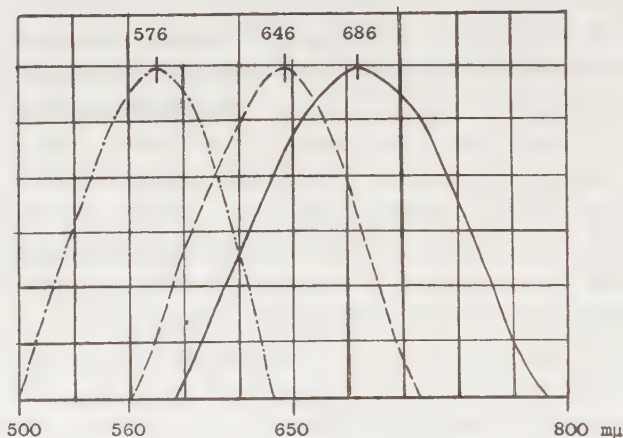
Ob beim 2,4-Dinitrophenylazo-Rest die o-ständige NO_2 -Gruppe durch sterische Einflüsse einen hypsochromen Effekt zur Folge haben kann, müsste durch eingehendere Untersuchungen noch ermittelt werden. Wir wollen also hinsichtlich der Deutung des Einflusses der zweiten NO_2 -Gruppe noch etwas zurückhaltend sein. Auf jeden Fall passt die Wirkung der p-ständigen NO_2 -Gruppe gut ins Bild.

Nun muss noch untersucht werden, wie sich die p-Nitrotoluolderivate untereinander in Bezug auf die Inversion der Chromophore verhalten.

Ausgangspunkt der Betrachtungen ist das Alkalisalz des Phenylhydrazons von 4-Nitrobenzaldehyd, das hier in der Carbeniat-Extremform geschrieben ist:



Wie bei den bereits untersuchten Dinitrobenzophenonderivaten führen wir auch hier in den nicht substituierten Benzolkern NO_2 -Gruppen ein und verstärken damit die elektronensaugenden Eigenschaften des Azochromophors, der sich direkt am zentralen C-Atom befindet. Die Folge davon sollte eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima sein:



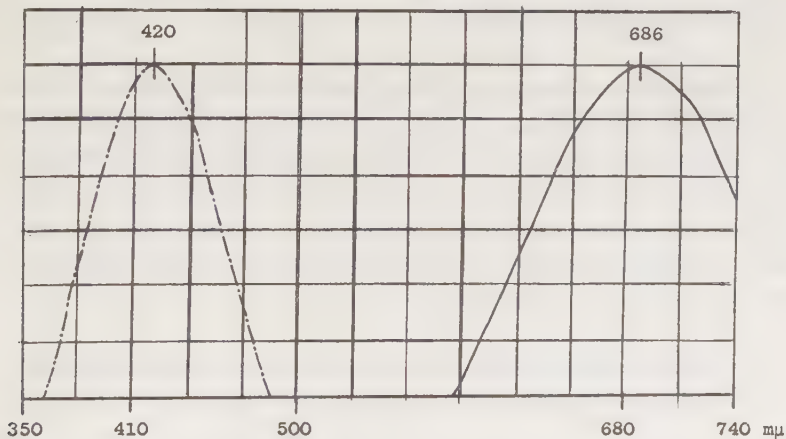
Figur 9) Absorptionsspektren der Na-Salze von
 ————— = 4-Nitrobenzaldehyd-phenylhydrazon
 - - - - - = 4-Nitrobenzaldehyd-4-nitrophenylhydrazon
 - . . . - = 4-Nitrobenzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon,
 gemessen in Pyridin/NaOH-10%.

Die Einführung der ersten NO_2 -Gruppe verursacht also einen hypsochromen Effekt von 40 mμ, die Einführung der zweiten NO_2 -Gruppe einen solchen von 110 mμ.

An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass mehrere Autoren annehmen, dass der durch die o-ständige NO_2 -Gruppe hervorgerufene hypsochrome Effekt möglicherweise seine Ursache in einer sterischen Hinderung hat.

Ersetzt man beim Alkalisalz des Dinitrodiphenylmethans den Wasserstoff am zentralen C-Atom durch $-N=N-C_6H_5$, so liegt das Maximum in Pyridin/NaOH-10% bei 673 m μ . Ersetzt man den Wasserstoff durch $-NO$, so absorbiert dieses Salz bei 437 m μ . Die Differenz beträgt hier 236 m μ (vgl. Seite 32 und 33).

Ein ähnlicher Vergleich zwischen dem Phenylhydrazon und dem Oxim des 4-Nitrobenzaldehyds führt zu folgendem Ergebnis:



Figur 10) Absorptionsspektren der Na-Salze von
 ————— = 4-Nitrobenzaldehyd-phenylhydrazon
 - - - - - = 4-Nitrobenzaldoxim,
 gemessen in Pyridin/NaOH-10%.

Die Absorptionsmaxima der beiden Salze sind hier um 266 m μ hypsochrom gegeneinander verschoben. Auch in dieser Verbindungsklasse gilt also die Regel, dass eine NO-Gruppe ein wesentlich stärkerer Chromophor als die Azogruppe ist.

Wie bei den Verbindungen des Dinitrodiphenylmethans wurde also auch bei den p-Nitroderivaten des Monophenylmethans oder Toluols die Inversion der Chromophore beobachtet.

Wir haben mit dieser Arbeit an Beispielen von Nitroderivaten aus der Reihe des Mono-, des Di- und des Triphenylmethans festgestellt, dass einer Inversion der Auxochrome eine Inversion der Chromophore gegenübergestellt werden kann.

Leider nicht überwindbare Schwierigkeiten, wie oben bereits dargelegt, traten beim Versuch auf, das Alkalisalz des 4,4'-Dinitrodiphenylnitromethans als Gegenstück zum Auramin darzustellen. Die Untersuchungen wurden deshalb auf andere chromophore Gruppen, speziell die NO- und die Azogruppe ausgedehnt. Wir fanden in jedem Falle die erwartete Inversion der Chromophore.

In der Literatur verstreut finden sich zahlreiche Beispiele aus den verschiedensten Körperklassen, bei denen die Inversion der Chromophore ebenfalls deutlich in Erscheinung tritt. Eine solche Inversion der Chromophore findet sich beispielsweise in der Reihe der Nitraniline mit einer durch Chromophore substituierten Aminogruppe. Die Reihen sind jedoch meist lückenhaft, und in der Regel sind die Absorptionsmaxima nicht ausgemessen.

Es erscheint geboten, bei der Bedeutung des Themas in zukünftigen Untersuchungen das Gebiet systematisch auszubauen.

Z u s a m m e n f a s s u n g

- 1) Die Problemstellung der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung, ob der Inversion der Auxochrome eine Inversion der Chromophore gegenübersteht.

Einleitend wird ein Überblick über die Inversion der Auxochrome gegeben und im Anschluss daran der Arbeitsplan skizziert.

- 2) Als Gegenstück zum Farbsalzpaar Michlers Hydrolblau - Auramin sollen die Alkalisalze des 4,4'-Dinitrodiphenylmethans und des 4,4'-Dinitrodiphenyl-nitromethans synthetisiert und geprüft werden.

Trotz beinahe zweijähriger Versuche gelingt die Synthese der letztgenannten Substanz nicht. Bei den in Frage kommenden Methoden bildet sich stets 4,4'-Dinitrobenzophenonoxim.

- 3) Dagegen gelingt es nachzuweisen, dass beim Farbsalzpaar Dinitrotriphenylmethan-natrium und Trinitrotriphenylmethan-natrium der dritte NO_2 -Chromophor hypsochrom wirkt. Diese beiden Salze bilden die Gegenstücke zu Malachitgrün und Kristallviolett, wobei in letzterem das dritte Auxochrom hypsochrom wirkt. Hier findet sich also die Inversion der Chromophore bestätigt.

Die Absorptionsmaxima der Alkalisalze des Dinitro- und Trinitrotriphenylmethans sowie die des Dinitro- und Tetranitrodiphenylmethans befinden sich bei auffallend langen Wellen im Gebiet zwischen rd. 720 und 840 m μ .

- 4) Da es nicht gelungen ist, das 4,4'-Dinitrodiphenyl-nitromethan zu synthetisieren, werden eine Reihe von Dinitrodiphenylmethanderivaten hergestellt, welche am zentralen C-Atom andere Chromophore (NO-Gruppe, Phenylazogruppe, 4-Nitro- und 2,4-Dinitrophenylazogruppe) enthalten.

Auch hier findet sich die Inversion der Chromophore bestätigt.

Der hypsochrome Effekt, der durch die am zentralen C-Atom befindlichen Chromophore verursacht wird, nimmt mit steigender acidifizierender Wirkung dieser Chromophore zu.

- 5) Auch in der Reihe der p-Nitromonophenylmethanderivate mit den eben erwähnten Chromophoren am C-Atom der Methylgruppe weisen die Alkalisalze Farberscheinungen auf, die denjenigen in der Dinitrodiphenylmethanreihe analog sind und sich unter den gleichen Gesichtspunkten deuten lassen.
- 6) Es wird kurz darauf hingewiesen, dass sich in der Literatur zerstreut zahlreiche Beispiele für die Inversion der Chromophore in den verschiedensten Körperklassen finden. Die systematische Ausarbeitung der lückenhaften Reihen steht aber noch aus.

Experimenteller Teil

Für die Untersuchung der Inversion der Chromophore wurden folgende Verbindungen dargestellt und ihre Spektren ausgemessen:

1) 4,4'-Dinitrodiphenylmethan:

(vgl. W. Staedel, Liebigs Ann. Chem. 283, 151 (1894))

20 g reines, geschmolzenes Diphenylmethan werden portionsweise unter Rühren zu 120 g HNO_3 ($d=1,51$) so zugegeben, dass die Temperatur -10°C nicht überschreitet. Nach 10 - 15 Minuten giesst man vorsichtig in 600 ml Eiswasser, filtriert den ausgefallenen Niederschlag ab und wäscht zuerst mit Wasser, dann mit Methanol und zuletzt mit siedendem Äther. Der getrocknete Niederschlag wird anschliessend so lange mit kaltem Benzol behandelt, bis sich nur noch sehr wenig löst. Die benzolische Lösung enthält das Rohprodukt, zurück bleibt das in Benzol sehr schlecht lösliche 2,4,2',4'-Tetranitrodiphenylmethan. Man dampft die benzolische Lösung ein und kristallisiert das Rohprodukt mehrmals fraktioniert aus Benzol um. Die ersten Fraktionen enthalten noch Tetranitrodiphenylmethan und müssen daher nochmals umkristallisiert werden. Man erhält so nahezu farbloses 4,4'-Dinitrodiphenylmethan mit einem Smp. von $187-188^\circ\text{C}$. Die Ausbeute beträgt 12,70 g = 41,4 % der Theorie. In der oben zitierten Arbeit von W. Staedel wird der Smp. mit 183°C angegeben. Zur Sicherheit wurde die Analyse wiederholt:

<u>Analysenwerte:</u>	ber.: C: 60,46 %	gef.: C: 60,70 %
	H: 3,90 %	H: 3,95 %
	N: 10,85 %	N: 10,78 %

Qualitative Spektren:

In $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NaOCH}_3$ rosa, verliert relativ rasch die Farbe;

Absorptionsmaximum bei 510 m μ im Sichtbaren, starkes Nebenmaximum bei 316 m μ .

In Pyridin/ NaOH -10% blaugrün, verliert sehr rasch die Farbe;

Absorptionsmaximum bei 787 m μ .

2) 2,4,2',4'-Tetranitrodiphenylmethan:

W. Stadel (1) und M. Schoepff (2) beschreiben die Darstellung der Verbindung durch Nitrierung von Diphenylmethan. Es ist jedoch günstiger, das bei der Herstellung von Dinitrodiphenylmethan in relativ grosser Menge anfallende rohe Tetranitrodiphenylmethan weiter zu nitrieren, da es noch verhältnismässig viel Dinitroprodukt enthält.

Man bringt das Ausgangsprodukt vorsichtig unter Kühlung mit Eis-Kochsalz in die 6-fache Menge rauchender HNO_3 ($d=1,51$) ein. Unter kräftigem Rühren wird die Mischung langsam auf 70°C erwärmt und etwa zehn Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten giesst man in etwa 600 ml kaltes Wasser, der sich bildende Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und mit wenig Äthanol ausgekocht. Man kristallisiert zweimal aus Eisessig um und erhält das Produkt in Form feiner hellgelber Nadeln. Die Substanz besitzt einen Smp. von 172-173°C, die Ausbeuten sind gut. Zur Sicherheit wurde die Analyse wiederholt:

Analysenwerte:

ber.: C: 44,84 %

H: 2,32 %

N: 16,09 %

gef.: C: 44,76 %

H: 2,39 %

N: 16,16 %

Qualitative Spektren:

In $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NaOCH}_3$ blau, verliert langsam die Farbe;

Absorptionsmaximum bei 685 m μ .

In Pyridin/ NaOH -10% blau,

Absorptionsmaximum = 717 m μ .

3) 4,4'-Dinitrobenzophenon:

(vgl. W. Stadel, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 744 (1878) und Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 1747 (1878))

2,58 g 4,4'-Dinitrodiphenylmethan, 3,90 g CrO_3 und 300 ml Eisessig werden zum Sieden erhitzt und eine Stunde am Rückfluss gekocht. Der Eisessig wird abdestilliert, der Rückstand mit 500 ml kaltem Wasser übergossen, filtriert und die erhaltenen Kristalle gründlich mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wird nach dem Trocknen aus Essigester umkristallisiert. Man erhält so das 4,4'-Dinitrobenzophenon in Form farbloser, länglicher Blättchen. Die Substanz zeigt einen Smp. von $189,5\text{--}190^\circ\text{C}$, die Ausbeute beträgt 2,52 g = 93,0 % der Theorie. Zur Sicherheit wurde die Analyse wiederholt:

<u>Analysenwerte:</u>	ber.: C: 57,36 %	gef.: C: 57,2 %
	H: 2,96 %	H: 3,0 %
	N: 10,29 %	N: 10,3 %

Dieser Weg ist zwar der einfachste, aber er verwendet das Dinitrodiphenylmethan als Ausgangspunkt, das zwar gut erhältlich, aber sehr umständlich und unter grossem Zeitverlust gereinigt werden muss. Aus diesem Grunde wurde ein zweiter Weg gewählt, der trotz seiner drei Stufen nicht so viel Zeit benötigt. Er führt über 1,1-Diphenyl-2,2,2-trichloräthan zum 1,1-Diphenyl-2,2-dichloräthylen und von hier durch gleichzeitige Oxydation und Nitrierung zum gewünschten Benzophenonderivat.

Die beiden ersten Stufen der Reaktionsfolge sind bereits von A. Baeyer in Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 1098 (1872) und Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 223 (1873) beschrieben worden.

3a) 1,1-Diphenyl-2,2,2-trichloräthan:

100 g Benzol, 82,5 g Chloralhydrat und 130 ml reine konzentrierte H_2SO_4 werden unter Rühren in einem Becherglas zusammengegeben. Das Gemisch färbt sich hellrosa. Nach etwa 15 Minuten wird auf 40°C aufgeheizt und dann ohne Heizung weitergerührt.

Nach drei Stunden lässt man absitzen, entfernt die unten befindliche H_2SO_4 -Schicht, versetzt die benzolische Schicht wiederum mit 130 ml reiner Schwefelsäure und rührt weiter, bis sich nach etwa 90 Minuten ein dicker Kristallbrei gebildet hat. Diesen Brei lässt man über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Nach kurzem Aufrühren wird dann durch eine Glasfilternutsche filtriert und gründlich mit kaltem, dann mit heissem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr trübe ist. Beim Waschen mit heissem Wasser von etwa $75^{\circ}C$ schmilzt das Produkt, man rührt so lange, bis sich das Waschwasser auf etwa $50^{\circ}C$ abgekühlt hat, erst dann wird filtriert. Das körnig anfallende Rohprodukt wird im Vakuum getrocknet und mehrmals aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält auf diese Weise reines 1,1-Diphenyl-2,2,2-trichloräthan in Form farbloser Blättchen. Der Smp. der Substanz liegt bei $63-63,5^{\circ}C$, die Ausbeute beträgt 98,15 g = 98,6 % der Theorie.

3b) 1,1-Diphenyl-2,2-dichloräthylen:

(vgl. A. Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 223 (1873))

50 g 1,1-Diphenyl-2,2,2-trichloräthan werden in 250 ml Äthanol gelöst, 15 g festes KOH in Plätzchenform zugegeben und das Ganze 30 Minuten am Rückfluss gekocht. Beim Abkühlen scheiden sich fast farblose Kristalle ab. Man filtriert,engt die Mutterlauge auf ca. 50 ml ein, filtriert die sich dabei ausscheidenden Kristalle ebenfalls ab und wäscht die vereinigten Kristallfraktionen mit kaltem Wasser, bis das Waschwasser neutral ist. Das schwach gelblich gefärbte Rohprodukt wird getrocknet und dreimal aus Äthanol umkristallisiert. Das 1,1-Diphenyl-2,2-dichloräthylen kristallisiert in farblosen langen Nadeln, der Smp. der Substanz beträgt $79-79,5^{\circ}C$, die Ausbeute liegt bei 43,0 g = 98,8 % der Theorie. Zur Sicherheit wurde die Analyse wiederholt:

<u>Analysenwerte:</u>	ber.: C: 67,49 %	gef.: C: 67,71 %
	H: 4,05 %	H: 4,09 %
	Cl: 28,46 %	Cl: 28,74 %

3c) Oxydation und gleichzeitige Nitrierung zu 4,4'-Dinitrobenzophenon:

(vgl. K. Lange & A. Zufall, Liebigs Ann. Chem. 271, 3, (1892))

50 g 1,1-Diphenyl-2,2-dichloräthylen werden in 5-g-Portionen in die 12-fache Menge rauchender HNO_3 eingerührt. Dabei darf die Temperatur des Gemisches plus 10°C nicht überschreiten, man muss von aussen mit Eiswasser kühlen. Nachdem sich das Halogenderivat vollständig gelöst hat, wird die Kühlung entfernt und weitergerührt, bis die Lösung Zimmertemperatur erreicht hat. Anschliessend erwärmt man vorsichtig im Wasserbad auf $40\text{--}50^\circ\text{C}$. Dabei entwickeln sich rotbraune Dämpfe, die Gasentwicklung hört nach etwa 90 Minuten fast ganz auf. Das Reaktionsgemisch wird nun in Eiswasser eingerührt, wobei ein harziger, bräunlichgelber Niederschlag ausfällt. Nach dem Absitzenlassen wird vorsichtig abdekantiert und der Niederschlag mit Eiswasser mehrmals gründlich durchgeknetet, um die anhaftende Säure möglichst vollständig zu entfernen. Nach dem Trocknen an der Luft wird kurz mit wenig Äthanol ausgekocht und heiss filtriert. Das zurückbleibende, hellgelb gefärbte Rohprodukt wird aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält die Substanz in Form ganz schwach gelblicher Nadeln mit einem Smp. von $189\text{--}189,5^\circ\text{C}$. Die Ausbeute beträgt $28,0\text{ g} = 51,5\%$ der Theorie.

Arbeitet man in der Kälte, d.h. lässt man nach Auflösung des Halogenderivates bei Zimmertemperatur stehen, statt im Wasserbad zu erwärmen, so erhält man nach der oben beschriebenen Methode das in den beiden p-Stellungen nitrierte 1,1-Diphenyl-2,2-dichloräthylen, das dann beim Erwärmen mit rauchender HNO_3 in das 4,4'-Dinitrobenzophenon übergeht.

4,4'-Dinitrobenzophenonoxim:

Dieses Oxim kann auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt werden: Einmal durch Umsatz des Benzophenonderivates mit Hydroxylaminhydrochlorid, beschrieben von F. Münchmeyer (9) und von A.W. Chapman & F.A. Fidler (8), zum anderen durch Kondensation von Dinitrodiphenylmethan mit Salpetrigsäureestern in Gegenwart von NaOC_2H_5 . Eine Reaktion dieser Art ist in Chem. Zbl. 1900 I, 836 und in Chem. Zbl. 1900 II, 458 beschrieben.

In der zuerst angegebenen Literaturstelle wird die Darstellung des 3,4'-Dinitrobenzophenonoxims durch Kondensation des entsprechenden Dinitrodiphenylmethans mit n-Amylnitrit und Natriumäthylat in äthanolischer Lösung beschrieben.

4a) n-Amylnitrit:

(vgl. A.I. Vogel, Practical Organic Chemistry, p. 306)

Die Apparatur besteht aus einem Dreihalskolben mit Thermometer, Rührer und einem Scheidetrichter mit bis zum Kolbenboden reichenden Rohr. Im Kolben wird eine Lösung von 95 g NaNO_2 p.a. in 375 ml Wasser mit Eis-Kochsalz auf 0°C abgekühlt. Unter kräftigem Rühren lässt man eine ebenfalls gekühlte Lösung von 25 ml Wasser, 62,5 g = 34 ml conc. H_2SO_4 und 110 g = 135 ml n-Amylalkohol langsam aus dem Scheidetrichter zutropfen. Dabei muss die Temperatur zwischen $+1$ und -1°C gehalten werden, die Zugabe dauert 45-60 Minuten. Man lässt 90 Minuten stehen, filtriert vom ausgeschiedenen Na_2SO_4 ab, hebert die obere, gelbe n-Amylnitritschicht ab und wäscht sie mit einer Lösung von 1 g NaHCO_3 und 12,5 g NaCl in 50 ml Wasser. Nach dem Trocknen über 5-7 g MgSO_4 erhält man etwa 100g rohes n-Amylnitrit, das für den vorgesehenen Zweck bereits genügend rein ist.

4b) Darstellung des 4,4'-Dinitrobenzophenonoxims mit n-Amylnitrit:

(in Anlehnung an F. Münchmeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 510 (1887))

In einem 100-ml-Kolben wird eine Lösung von 50 ml absolutem Äthanol und 0,75 g NaOC_2H_5 hergestellt und mit Eiswasser abgekühlt. In diese Lösung rührt man 2,58 g 4,4'-Dinitrodiphenylmethan ein (die Lösung färbt sich dabei rotviolett) und gibt dann 1,20 g n-Amylnitrit zu. Nach ca. 20 Minuten wird im Wasserbad auf $50-60^\circ\text{C}$ erwärmt. der Kolbeninhalt zeigt eine tiefbraune Farbe. Nach weiteren zehn Minuten schlägt die Farbe nach intensiv orangerot um, man entfernt das Wasserbad und lässt unter Rühren abkühlen. Nach 24-stündigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird zum Sieden erhitzt und die heisse, intensiv orangefarbene Lösung in ca. 600 ml Eiswasser eingerührt. Es fällt eine feinkristalline gelbrote Substanz aus, die abfiltriert wird. Die abfiltrierte Substanz wird mit NaOH -10% gewaschen, wobei fast farblose feine Nadeln zurückbleiben, das Waschwasser ist gelborange gefärbt.

Diese Nadeln besitzen einen Smp. von 187-189°C, es handelt sich um das Ausgangsprodukt. Man vereinigt das Waschwasser mit dem oben erhaltenen Filtrat und säuert mit conc. HCl an. Es fällt eine gelbe, flockige Substanz aus. Man lässt über Nacht im Kühlschrank stehen und filtriert dann ab. Nach gründlichem Waschen mit Wasser und anschliessendem Trocknen im Vakuum wird dreimal aus Äthanol umkristallisiert; man erhält so das 4,4'-Dinitrobenzophenonoxim in kleinen, schwach gelblichen Täfelchen. Der Smp. der Substanz beträgt 194-195,5°C, die Ausbeute ist gering, sie liegt nur bei 0,48 g = 16,7 % der Theorie.

4c) Darstellung des 4,4'-Dinitrobenzophenonoxims mit Hydroxylaminhydrochlorid:

Diese Methode verläuft mit weit besseren Ausbeuten als die oben beschriebene und liefert ausserdem ein Produkt, das nicht so stark verunreinigt ist. Es wurden zwei verschiedene Vorschriften durchgeführt.

a) F. Münchmeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 510 (1887):

In 220 ml Äthanol werden 1 g 4,4'-Dinitrobenzophenon, 0,78 g Hydroxylaminhydrochlorid und 0,45 g festes NaOH 15 Stunden am Rückfluss gekocht. In den ersten zehn Minuten ist die Lösung zitronengelb, dann schlägt die Farbe nach intensiv gelborange um. Nach beendeter Reaktion wird der grösste Teil des Lösungsmittels abdestilliert und aus dem Rückstand mit 200 ml Wasser eine gelbe, harzige Substanz ausgefällt. Man filtriert, wäscht mit NaOH-10%, vereinigt das Waschwasser mit dem oben erhaltenen Filtrat und säuert mit conc. HCl an. Das ausfallende gelbbraune Rohprodukt wird über Nacht bei 120°C getrocknet und anschliessend mit Benzol im Soxhlet extrahiert, wobei ein brauner harziger Rückstand in der Hülse zurückbleibt. Das Benzol wird abgedampft und der gelbliche Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Das so erhaltene Produkt kristallisiert in kleinen gelblichen Täfelchen, der Smp. liegt bei 194,5-195°C, die Ausbeute beträgt 0,3 g = 47,3 % der Theorie.

Die weitaus beste Darstellung mit den günstigsten Ausbeuten ist aber diejenige, die von A.W. Chapman & F.A. Fidler, J. chem. Soc. 1936, 452 ausgearbeitet wurde. Nach dem Durcharbeiten dieser Vorschrift wurde das Benzophenonoximderivat ausschliesslich auf diese Weise dargestellt.

b) A.W. Chapman & F.A. Fidler, J. chem. Soc. 1936, 452:

Man kocht 1 g 4,4'-Dinitrobenzophenon mit 0,5 g Hydroxylaminhydrochlorid und 10 ml Äthanol drei Stunden am Rückfluss. Während dieser Zeit erfolgt vollständige Lösung. Nach beendeter Reaktion lässt man abkühlen, filtriert die fast farblosen, ganz schwach gelblichen Kristalle ab, versetzt die Mutterlauge mit dem gleichen Volumen Wasser und filtriert die sich dabei ausscheidenden Kristalle ebenfalls ab. Das Rohprodukt wird aus Äthanol umkristallisiert, es ist nur eine einmalige Umkristallisation notwendig. Man erhält das Produkt in nahezu farblosen Tafelchen, der Smp. liegt bei genau 195°C (Zers.), die Ausbeute beträgt 0,97 g = 91,7 % der Theorie. Zur Sicherheit wurde die Analyse wiederholt:

<u>Analysenwerte:</u>	ber.: C: 54,36 %	gef.: C: 54,6 %
	H: 3,16 %	H: 3,3 %
	N: 14,63 %	N: 14,9 %

<u>Qualitative Spektren:</u>	In NaOH-10% gelblich, Maximum = 354 mμ.
	In CH ₃ OH/NaOCH ₃ gelblich, Maximum = 361 mμ.
	In Pyridin/NaOH-10% orange, Maximum = 437 mμ.

5) 4,4'-Dinitrodiphenyl-nitromethan:

5a) Darstellungsversuch mit Tetranitromethan:

Im Scheidetrichter schüttelt man eine Lösung von 0,7 g 4,4'-Dinitrodiphenylmethan in 15 ml Pyridin mit 5 ml NaOH-20% durch. Die NaOH-Schicht wird abgelassen und die tiefblaue Lösung des Alkalisalzes in einem Kolben mit 0,3 ml Tetranitromethan versetzt. Die Farbe der Lösung schlägt sofort von blau nach gelbrot um.

Man kocht 30 Minuten am Rückfluss, lässt erkalten und über Nacht stehen. Das Lösungsmittel wird abgedampft, man erhält einen braunroten Rückstand. Dieser wird mit Äthanol ausgekocht und filtriert. Man erhält eine orange Lösung und nahezu farblose Kristalle als Rückstand. Die Kristalle besitzen einen Smp. von $187-189^{\circ}\text{C}$, sie lösen sich in Pyridin/ NaOH -10% mit blauer Farbe auf, es handelt sich um das Ausgangsprodukt. Das Filtrat des Äthanolextraktes liefert beim Erkalten sehr schöne braunrote Nadeln, man filtriert ab, löst die Kristalle in Wasser und säuert mit HCl an. Dabei fällt ein gelblicher Niederschlag aus, der abfiltriert wird. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol erhält man ein Produkt, das den gleichen Smp. und die gleiche Lösungsfarbe in Pyridin/ NaOH -10% wie das Ausgangsprodukt zeigt. Die Reaktion hat also nicht zum gewünschten Ziel geführt.

Die oben erwähnten braunroten Nadeln erhält man auch, wenn man das Ausgangsprodukt mit Pyridin und Tetranitromethan alleine, d.h. ohne vorherige Salzbildung mit NaOH am Rückfluss kocht.

5b) Direkte Nitrierung mit HNO_3 :

(In Anlehnung an M. Konowalow, Chem. Zbl. 1894 II, 33)

1 g 4,4'-Dinitrodiphenylmethan und 6,3 ml HNO_3 ($d=1,080$) werden fünf Stunden im geschlossenen Rohr auf $100-105^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Man behandelt das Produkt mit 33%-iger wässriger KOH -Lösung und zersetzt das erhaltene Salz mit CO_2 . Das so isolierte Produkt ist das Ausgangsprodukt. Um auszuschliessen, dass die Reaktionszeit zu kurz ist, wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, bei denen immer längere Erhitzungszeiten angewendet wurden. Auch nach 48-stündigem Erhitzen isoliert man jedoch lediglich das Ausgangsmaterial. Die Variation der Säurestärke führte ebensowenig zur gewünschten Verbindung wie die Nitrierung im offenen Gefäss.

5c) Nitrierung mit NO_2 in CCl_4 :

(In Anlehnung an A.I. Titov, Chem. Abstr. 43, 4217 (1949))

Man löst 2,58 g 4,4'-Dinitrodiphenylmethan in 640 ml siedendem CCl_4 , gibt 2 g wasserfreies CuSO_4 zu und leitet Sauerstoff durch.

Im Verlaufe von drei Stunden lässt man eine frisch bereitete Lösung von 1 g = 0,7 ml N_2O_4 in 5 ml CCl_4 zutropfen. Das N_2O_4 wurde vorher ebenfalls frisch aus $Pb(NO_3)_2$ durch Erhitzen und Abkühlen der entweichenden Dämpfe in einer Kühlfalle dargestellt. Während der Zugabe des N_2O_4 hält man die Temperatur zwischen 70-75°C, die Sauerstoffdurchleitung dauert bis zum Ende der Reaktion. Nach dem Erkalten scheiden sich aus der Lösung farblose Nadeln ab, die zusammen mit einer grünen Cu-Verbindung abfiltriert werden. Das Filtrat wird eingedampft und liefert ebenfalls farblose Nadeln. Diese farblose Substanz wird mit Benzol im Soxhlet extrahiert und aus dem gleichen Lösungsmittel umkristallisiert. Man erhält 2,50 g Ausgangsprodukt zurück.

Auch hier wurden die Reaktionszeiten bis auf 48 Stunden verlängert, statt CCl_4 wurde Benzol als Lösungsmittel verwendet (das Ausgangsprodukt ist in Benzol besser löslich). Es wurde in jedem Fall das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

5d) Nitrierung mit n-Propylnitrat:

(In Anlehnung an R. Boschan, R.T. Merrow & R.W. van Dolah, Chemical Reviews 55, 485 (1955))

Man versetzt 100 ml absolutes Äthanol mit 0,3 g metallischem Na und lässt nach Aufhören der Wasserstoffentwicklung abkühlen. In diese kalte Lösung rührt man 2,58 g 4,4'-Dinitrodiphenylmethan ein, ein Teil der Kristalle bleibt ungelöst zurück, die Reaktionsmischung weist eine rotviolette Farbe auf. Man erhitzt zum Sieden und gibt tropfenweise eine Lösung von 0,2 g frisch dargestelltem n-Propylnitrat in 5 ml absolutem Äthanol zu. Nach beendeter Zugabe kocht man fünf Stunden am Rückfluss, wobei die Farbe der Lösung nach intensiv gelbrot umschlägt. Man lässt abkühlen und über Nacht stehen. Die ausgeschiedene schwach gelbe pulvrige Substanz wird abfiltriert und mit Äthanol und Äther gewaschen, sie ist danach farblos. Smp. und Lösungsfarbe in Pyridin/NaOH-10% zeigen, dass es sich um das Ausgangsprodukt handelt.

Das oben erhaltene gelbe Filtrat wird eingedampft und der gelbe Rückstand aus einem Methanol-Wasser-Gemisch umkristallisiert.

Die gelbe Substanz besitzt einen Smp. von $153-155^{\circ}\text{C}$, sie wird in Wasser gelöst und mit HCl angesäuert. Die ausfallende Substanz wird abfiltriert, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Man erhält farblose Nadeln mit einem Smp. von $187-188^{\circ}\text{C}$, es handelt sich auch hier wieder um das Ausgangsprodukt.

In einer weiteren Versuchsreihe zur Darstellung des gewünschten Produktes werden Vorschriften nachgearbeitet, die den Austausch von Halogen gegen die NO_2 -Gruppe beschreiben. Dazu wird 4,4'-Dinitrodiphenyl-brommethan benötigt.

5e) 4,4'-Dinitrodiphenyl-brommethan:

(In Anlehnung an Suzuki & Fujimoto, Bull. Soc. chem. Japan
36, 1654 (1963))

Ein Gemisch aus 5,16 g 4,4'-Dinitrodiphenylmethan, 320 ml Benzol und 3,56 g N-Bromsuccinimid (NBS) werden im Wasserbad langsam zum Sieden erhitzt. Beim Erreichen des Siedepunktes des Benzols verschwindet das am Kolbenboden befindliche NBS sehr rasch. Man kocht zwei Stunden am Rückfluss und lässt danach erkalten. Das Benzol wird völlig abgedampft, der Rückstand unter Rühren mit 100 ml Wasser übergossen und eine Stunde gerührt. Das dabei ausgefallene Öl verfestigt sich langsam zu einer gelben, kristallinen Masse. Man filtriert ab, wäscht mit Wasser, nimmt die Kristalle in Äther auf und schüttelt diese Lösung im Scheidetrichter mit Wasser durch, um alles Succinimid zu entfernen. Die ätherische Phase wird eingedampft und der Rückstand in wenig Äthanol heiss gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich ein gelbes Öl ab, das auf Zusatz von wenig Äther sofort kristallisiert. Unter dem Mikroskop zeigt sich, dass die Substanz nicht einheitlich ist, es ist ein Gemisch von feinen Nadeln und vierkantigen Prismen die Ausbeute beträgt 6,35 g.

Für die Analyse wird dieses Gemisch aufgetrennt. Man lost dazu die Substanz in kaltem Äther und lässt die Lösung eineinhalb Tage im Kühlschrank bei ca. 0°C stehen. Dabei scheiden sich farblose lange Nadeln ab, es handelt sich um das Ausgangsprodukt (Smp. $187-188^{\circ}\text{C}$). Der Mutterlauge wird etwas eingeengt und wieder die gleiche Zeit im Kühlschrank stehengelassen.

Man wiederholt diese Operation so lange, bis keine farblosen Nadeln mehr erhalten werden. Nach etwa 8-maliger Durchführung dieser fraktionierten Kristallisation liegt reines 4,4'-Dinitrodiphenyl-brommethan vor, das aus Äther in schwach gelben, vierkantigen Prismen kristallisiert. Die Substanz besitzt einen Smp. von 96,5-97,5°C. Diese Verbindung ist bis jetzt noch nicht in der Literatur beschrieben.

<u>Analysenwerte:</u>	ber.: C: 46,3 %	gef.: C: 46,3 %
	H: 2,7 %	H: 2,6 %
	N: 8,3 %	N: 8,2 %
	Br: 23,7 %	Br: 23,7 %

Für die Weiterverarbeitung des Produktes wurde die oben beschriebene Reinigung jedoch nicht durchgeführt, da die Menge des nicht umgesetzten Ausgangsproduktes relativ gering war.

5f) Darstellung von 4,4'-Dinitrodiphenyl-nitromethan
durch Austausch von Halogen gegen die NO₂-Gruppe:

(In Anlehnung an N. Kornblum, W.D. Gurowitz, H.O. Larson & D.E. Hardies, J. amer. chem. Soc. 82, 3099 (1960))

In 100 ml Dimethylformamid (DMF) werden bei Zimmertemperatur 1,17 g NaNO₂, 1,32 g wasserfreies Phloroglucin und 2 g Harnstoff unter Rühren gelöst. Nachdem sich alles gelöst hat, gibt man auf einmal 3,37 g 4,4'-Dinitrodiphenyl-brommethan zu. Die Farbe der Lösung schlägt sofort nach braunrot um. Der Kolbeninhalt wird durch Einwickeln des Kolbens in Aluminiumfolie vor Lichtzutritt geschützt, in Wasser von Zimmertemperatur gestellt und unter Rühren insgesamt 19 Stunden stehengelassen. Danach giesst man in 400 ml kaltes Wasser und erhält ein gelbes Öl, das sich langsam zu Kristallen verfestigt. Die abfiltrierten Kristalle werden mit verdünnter NaOH behandelt, worauf sich ein Teil der Kristalle mit intensiv oranger Farbe löst. Diese orange Lösung wird mit HCl (1:1 mit Wasser verdünnt) angesäuert, es fällt ein gelblicher Niederschlag aus. Dieses wässrige Gemisch wird mit Chloroform ausgeschüttelt, die CHCl₃-Phase mit Wasser neutral gewaschen und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand wird aus Benzol umkristallisiert und liefert 0,17 g gelber Kristalle, die einen Smp. von 193,5-194,5°C besitzen.

Die Analyse dieser Substanz zeigt, dass es sich nicht um das gewünschte 4,4'-Dinitrodiphenyl-nitromethan handelt, die Reaktion liefert 4,4'-Dinitrobenzophenonoxim. Auch das Spektrum in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NaOCH}_3$ zeigt mit 361 m μ das gleiche Maximum wie das Benzophenonoximderivat.

Der Versuch wurde wiederholt, statt NaNO_2 wurden 2,4 g AgNO_2 eingesetzt, man erhält auch hier das Benzophenonoximderivat. Auch mit Pyridin als Lösungsmittel konnte nur das Oxim dargestellt werden.

Eine Veröffentlichung von M. Konowalow (11) enthält die Bemerkung, dass beim Ansäuern der Alkali-, speziell der K-Salze des Diphenylnitromethans mit starken Säuren die freie aci-Form des Diphenylnitromethans entsteht, die sich bei Zimmertemperatur relativ rasch zersetzt und u.a. Benzophenonoxim liefert. M. Konowalow behauptet, dass sich beim Ansäuern mit schwachen Säuren wie H_2S , CO_2 oder H_3BO_3 direkt die stabile Nitroverbindung bildet.

Sämtliche Versuche der Reihen 5a - 5f wurden deshalb wiederholt. Statt HCl wurde in jedem Fall CO_2 zur Freisetzung der Alkalisalze verwendet. Falls überhaupt etwas anderes als das Ausgangsprodukt isoliert werden konnte, war es stets das 4,4'-Dinitrobenzophenonoxim. Es ist mir also auch nach weitgehender Variation der Reaktionsbedingungen in den einzelnen Versuchsreihen nicht gelungen, das 4,4'-Dinitrodiphenylnitromethan darzustellen. Nachdem auch eine grosse Zahl von Versuchen, das 4,4'-Dinitrobenzophenonoxim zum entsprechenden Nitrokörper mit HNO_3 verschiedener Konzentrationen und mit H_2O_2 (3-30%) zu oxydieren, nicht zum Erfolg führten, wurden die Versuche nach nahezu zweijähriger Dauer abgebrochen.

5) 4,4',4''-Trinitrotriphenylmethan:

(vgl. J.B. Shoesmith, C.E. Sosson & A.C. Hetherington, J. chem. Soc. 1927, 2227)

5 g feingepulvertes und getrocknetes Triphenylmethan werden langsam zu einem gut gerührten Gemisch aus 36,5 g HNO_3 ($d = 1,42$) und 60 g conc. reiner H_2SO_4 so zugegeben, dass die Temperatur zwischen 0 und -5°C bleibt.

Von aussen muss mit Eis-Kochsalz gekühlt werden. Nach beendeter Zugabe lässt man auf 15°C erwärmen und giesst das intensiv gelb gefärbte Reaktionsgemisch in ca. 750 ml Eiswasser. Es fällt eine fast farblose Substanz aus, die abfiltriert, gründlich mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. Dieses Rohprodukt wird über Nacht mit Äther im Soxhlet extrahiert. Der Extrakt färbt sich schwach gelb, es scheiden sich farblose Kristalle ab. Der Hülse n rü c k s t a n d besteht aus dem bereits fast ganz reinen Endprodukt. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol erhält man reines 4,4',4''-Trinitrotriphenylmethan in Form unregelmässig begrenzter, ganz schwach gelber Schuppen. Die Substanz besitzt einen Smp. von $212-213,5^{\circ}\text{C}$, die Ausbeute beträgt $2,80\text{ g} = 36,1\%$ der Theorie. Zur Sicherheit wurde die Analyse wiederholt:

<u>Analysenwerte:</u>	ber.:	C: 60,16 %	gef.:	C: 60,3 %
		H: 3,45 %		H: 3,5 %
		N: 11,08 %		N: 11,0 %

<u>Qualitative Spektren:</u>	In $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NaOCH}_3$ blauviolett, verliert die Farbe langsam, Absorptionsmaximum bei 528 m μ im Sichtbaren, starkes Nebenmaximum bei 301,5 m μ .
	In $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{NaOC}_2\text{H}_5$ blauviolett, verliert die Farbe, Absorptionsmaximum bei 561-562 m μ .
	In Pyridin/ NaOH -10% blaugrün, verliert sehr rasch die Farbe, Absorptionsmaximum bei 822 m μ .

7) 4,4'-Dinitrotriphenylmethan:

(In Anlehnung an A. Werner & A. Grob, Ber. deutsch. chem. Ges. 37, 2897 (1904))

Man löst 0,34 g 4,4'-Dinitrodiphenylbrommethan in absolutem Benzol und gibt 0,26 g wasserfreies AlCl_3 zu. Es wird zwei Stunden am Rückfluss gekocht, wobei das AlCl_3 braun wird, es entweicht HBr . Nach dem Erkalten versetzt man das Reaktionsgemisch mit dem gleichen Volumen Wasser und schüttelt kräftig durch.

Die schwach gelblich gefärbte benzolische Schicht wird abgetrennt, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält 0,20 g 4,4'-Dinitrotriphenylmethan in Form schwach gelblicher unregelmässiger Schuppen mit einem Smp. von 175-176°C. Die Ausbeute beträgt 67,0 % der Theorie; die Substanz ist in der Literatur noch nicht beschrieben.

<u>Analysenwerte:</u>	ber.: C: 68,25 %	gef.: C: 68,49 %
	H: 4,22 %	H: 4,34 %
	N: 8,38 %	N: 8,13 %

Qualitative Spektren: In $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NaOCH}_3$ rosa, verliert langsam die Farbe,
Absorptionsmaximum bei 484 m μ .
In Pyridin/NaOH-10% violett, verliert die Farbe,
Absorptionsmaximum bei 836 m μ .

4,4'-Dinitrobenzophenon-phenylhydrazon:

Die Substanz ist noch nicht beschrieben, bei F. Münchmeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 510 (1887) findet sich eine Beschreibung zur Darstellung von 3,3'-Dinitrobenzophenon-phenylhydrazon. In Anlehnung an diese Vorschrift wurde die Synthese des 4,4'-Dinitrobenzophenon-derivates durchgeführt:

0,54 g 4,4'-Dinitrobenzophenon werden in 90 ml Äthanol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man auf einmal 0,43 g Phenylhydrazin in 2 ml Äthanol gelöst zu. Die Lösung verfärbt sich gelborange, nach Zugabe von 2 ml Eisessig und 10 Tropfen conc. HCl kocht man fünf Stunden am Rückfluss. Dabei scheiden sich orangegelbe Kristalle ab. Man filtriert die heisse Lösung und kristallisiert das erhaltene Produkt aus Eisessig um. Die orangegelben, rautenförmigen Kristalle besitzen einen Smp. von 258-259°C, die Ausbeute beträgt 0,48 g = 66,3 % der Theorie.

<u>Analysenwerte:</u>	ber.:	C: 62,98 %	gef.:	C: 62,8 %
		H: 3,89 %		H: 4,2 %
		N: 15,46 %		N: 15,4 %

Qualitative Spektren: In $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NaOCH}_3$ gelb, Maximum = 413 m μ .
 In CH_3OH gelb, Absorptionsmaximum = 411 m μ .
 In Pyridin/NaOH-10% blaugrün,
 Absorptionsmaximum bei 673 m μ .

9) 4,4'-Dinitrobenzophenon-4-nitrophenylhydrazon:

Die Verbindung ist noch nicht beschrieben.

0,54 g 4,4'-Dinitrobenzophenon und 0,62 g p-Nitrophenylhydrazin werden in 90 ml Äthanol gelöst und nach Zugabe von 2 ml Eisessig und 10 Tropfen conc. HCl drei Stunden am Rückfluss gekocht. Aus der orangegelben Lösung fallen während dieser Zeit Kristalle aus. Man filtriert die heisse Lösung ab und kristallisiert die erhaltenen Kristalle aus Eisessig um. Die gelbe Substanz besitzt einen Smp. von 307°C (Zers.), die Ausbeute beträgt 0,55 g = 67,6 % der Theorie.

<u>Analysenwerte:</u>	ber.:	C: 56,02 %	gef.:	C: 56,0 %
		H: 3,22 %		H: 3,3 %
		N: 17,19 %		N: 16,9 %

Qualitative Spektren: In $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NaOCH}_3$ grünblau, Maximum = 608 m μ .
 In Pyridin/NaOH-10% blaugrün,
 Absorptionsmaximum bei 672 m μ .

10) 4,4'-Dinitrobenzophenon-2,4-dinitrophenylhydrazon:

Die Substanz ist noch nicht beschrieben.

In 90 ml Äthanol werden 0,54 g 4,4'-Dinitrobenzophenon in der Wärme gelöst. Zu dieser Lösung gibt man auf einmal ein frisch bereitetes Gemisch aus 0,5 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin, 2,5 ml conc. H_2SO_4 , 3,75 ml Wasser und 12,5 ml Äthanol.

Man lässt eine Stunde am Rückfluss kochen, wobei sich orangegelbe, glänzende Kristalle abscheiden. Nach dem Erkalten werden diese Kristalle abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und getrocknet. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester erhält man die Verbindung in Form orangegelber Blättchen mit einem Smp. von 298-299°C, die Ausbeute beträgt 0,85 g = 94,4 % der Theorie.

<u>Analysenwerte:</u>	ber.: C: 50,45 %	gef.: C: 50,8 %
	H: 2,67 %	H: 2,8 %
	N: 16,58 %	N: 13,9 %

Qualitative Spektren: In $\text{CH}_3\text{OH}/\text{NaOCH}_3$ violett, Maximum = 558 m μ .
In Pyridin/NaOH-10% blau,
Absorptionsmaximum bei 600 m μ .

11) 4-Nitrobenzaldehyd-phenylhydrazon:

(vgl. R. Lepetit, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 1343 (1887))

0,54 g p-Nitrobenzaldehyd werden in 7 ml siedendem Äthanol gelöst, dazu gibt man eine Lösung von 0,35 g Phenylhydrazin in 2 ml Äthanol. Nach Zugabe von 3 Tropfen conc. HCl kocht man die intensiv orangefarbene Lösung eine Stunde am Rückfluss, wobei sich dunkelrote Kristalle abscheiden. Man filtriert die noch warme Lösung und kristallisiert die Substanz aus Äthanol um. Man erhält 0,5 g granatroter Kristalle, der Smp. liegt bei 159,5-160°C, die Ausbeute beträgt 85,0 % der Theorie.

Qualitatives Spektrum: In Pyridin/NaOH-10% grünblau,
Absorptionsmaximum bei 636 m μ .

12) 4-Nitrobenzaldehyd-4-nitrophenylhydrazon:

(vgl. E. Hyde, Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 1813 (1899))

0,45 g p-Nitrobenzaldehyd werden in 30 ml kaltem Äthanol gelöst, man gibt 0,46 g festes p-Nitrophenylhydrazin zu. Unter sofortiger Abscheidung von gelbroten Kristallen tritt leichte Erwärmung ein.

Unter Zusatz von 3 Tropfen conc. HCl kocht man eine Stunde am Rückfluss und filtriert die noch warme Lösung ab. Die Substanz kristallisiert aus einem Äthanol-Aceton-Gemisch in orangeroten Nadeln mit einem Smp. von 249-250,5°C, die Ausbeute beträgt 0,65 g = 75,7 % der Theorie.

Qualitatives Spektrum:

In Pyridin/NaOH-10% grünstichig blau,
Absorptionsmaximum bei 646 mμ.

13) 4-Nitrobenzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon:

(vgl. O.L. Brady, J. chem. Soc. 1931, 758)

0,45 g p-Nitrobenzaldehyd werden in 30 ml kaltem Äthanol gelöst und auf einmal ein Gemisch aus 0,60 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin, 3 ml conc. H₂SO₄, 15 ml Äthanol und 5 ml Wasser zugegeben. Es fällt sofort ein sehr feiner gelber Niederschlag aus. Man kocht noch eine Stunde am Rückfluss, lässt erkalten und filtriert. Die mikroskopisch feinen gelben Nadeln werden aus Pyridin umkristallisiert und mit Äthanol gewaschen. Man erhält so goldgelbe feine Nadeln, die sich bei ca. 320°C zersetzen. Die Ausbeute beträgt 0,95 g = 95,7 % der Theorie.

Qualitatives Spektrum:

In Pyridin/NaOH-10% violettblau,
Absorptionsmaximum bei 576 mμ.

14) 4-Nitrobenzaldoxim:

(vgl. S. Gabriel & M. Herzberg, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 2000 (1883))

Man übergiesst 0,90 g p-Nitrobenzaldehyd mit einer Lösung von 0,50 g NaOH in 5 ml Wasser. Zu diesem Gemisch gibt man 0,42 g festes Hydroxylamin-Hydrochlorid. Der Nitrobenzaldehyd geht daraufhin sofort in Lösung, die sich intensiv gelbbrot färbt. Man erwärmt ca. zehn Minuten im Wasserbad, filtriert die Lösung und lässt erkalten. Die kalte Lösung wird mit HCl-18% angesäuert und der gebildete Niederschlag abfiltriert. Nach gründlichem Waschen mit kaltem Wasser erfolgt die Umkristallisation aus einem Wasser-Äthanol-Gemisch.

Man erhält die Substanz in Form hellgelber Nadeln mit einem Smp. von 129-130°C, die Ausbeute beträgt 0,95 g = 95,3 % der Theorie.

Qualitatives Spektrum:

In Pyridin/NaOH-10% gelb,
Absorptionsmaximum bei 420 mμ.

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- (1) W. Staedel, Liebigs Ann. Chem. 283, 151 (1894)
- (2) M. Schoepff, Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 2318 (1894)
- (3) W. Staedel, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 744 (1878)
- (4) W. Staedel, Ber. deutsch. chem. Ges. 11, 1747 (1878)
- (5) A. Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 5, 1098 (1872)
- (6) A. Baeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 6, 223 (1873)
- (7) K. Lange & A. Zufall, Liebigs Ann. Chem. 271, 3 (1892)
- (8) A.W. Chapman & F.A. Fidler, J. chem. Soc. 1936, 452
- (9) F. Münchmeyer, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 510 (1887)
- (10) M. Konowalow, Chem. Zbl. 1894 II, 53
- (11) M. Konowalow, Ber. deutsch. chem. Ges. 28, 1852 (1895)
- (12) M. Konowalow, Ber. deutsch. chem. Ges. 29, 2193 (1896)
- (13) A. Hantzsch & O.W. Schultze, Ber. deutsch. chem. Ges. 29, 699 (1896)
- (14) A.I. Titov, Chem. Abstr. 43, 4217 (1949)
- (15) R. Boschan, R.T. Merrow & R.W. van Dolah, Chemical Reviews 55, 485 (1955)
- (16) W. Wislicenus & H. Waldmüller, Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 3334 (1908)
- (17) W. Wislicenus & H. Elvert, Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 4122 (1908)
- (18) W. Wislicenus & R. Grützner, Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 1932 (1909)
- (19) N. Kornblum, Organic Reactions 12, 101 (1962)
- (20) Ng. Buu-Hoi, Liebigs Ann. Chem. 556, 1 (1944)
- (21) L. Horner & E.H. Winkelmann, Angew. Chem. 71, 349 (1959)
- (22) Suzuki & Fujimoto, Bull. Soc. chem. Japan 36, 1654 (1963)
- (23) N. Kornblum, H.O. Larson & R.K. Blackwood, J. amer. chem. Soc. 78, 1497 (1956)
- (24) N. Kornblum, W.D. Gurowitz, H.O. Larson & D.E. Hardies, J. amer. chem. Soc. 82, 3099 (1960)
- (25) A. Hantzsch & F. Hein, Ber. deutsch. chem. Ges. 52, 493 (1919)
- (26) J.B. Shoesmith, C.E. Sosson & A.C. Hetherington, J. chem. Soc. 1927, 2227
- (27) E.F. Caldin & J.C. Trickett, Trans. Farad. Soc. 49, 772 (1953)

- (28) V.v. Richter, Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 2476 (1888)
- (29) M. Gomberg, Ber. deutsch. chem. Ges. 37, 1639 (1904)
- (30) C.D. Nenitzescu, D.A. Isacescu & C.N. Ionescu, Liebigs Ann. Chem. 491, 219 (1931)
- (31) A. Werner & A. Grob, Ber. deutsch. chem. Ges. 37, 2897 (1904)
- (32) R. Lepetit, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 1343 (1887)
- (33) E. Hyde, Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 1813 (1899)
- (34) O.L. Brady, J. chem. Soc. 1931, 758
- (35) S. Gabriel & M. Herzberg, Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 2000 (1883)
- (36) W. Bradley, The Royal Institute of Chemistry;
Lectures, Monographs and Reports No. 5 (1958)
- (37) K. Ziegler & E. Boye, Liebigs Ann. Chem. 458, 248 (1927)

I n h a l t s v e r z e i c h n i s

1) Überblick über die Inversion der Auxochrome	1	-	8
2) Problemstellung	9	-	11
3) Arbeitsplan	11		
4) Ausgangsmaterialien für die Untersuchung der Inversion der Chromophore	12	-	19
5) Untersuchung der Nitroderivate des Triphenylmethans	19	-	25
6) Untersuchung der Nitroderivate des Diphenyl- methans mit chromophoren Gruppen am zentralen C-Atom	25	-	37
7) Untersuchung der p-Nitromonophenylmethanderivate mit chromophoren Gruppen am zentralen C-Atom	37	-	42
8) Zusammenfassung	43		
9) Experimenteller Teil	45	-	63
10) Literaturverzeichnis	64		

Curriculum vitae

Am 12. Oktober 1936 wurde ich, Werner Berndt Weiskat, als Sohn des Prokuristen Emil Weiskat und seiner Ehefrau Erna, geb. Rank in Riga / Lettland geboren. Ich besitze die deutsche Staatsangehörigkeit. Im Sommer 1939 mussten wir unsere Heimat verlassen, wir wurden nach Litzmannstadt, dem heutigen Lodz / Polen umgesiedelt. Dort trat ich 1942 in die Volksschule ein. Nach der Flucht aus Polen besuchte ich ab 1944 die Volksschule in Döbeln / Sachsen, die ich 1950 mit einer Abschlussprüfung beendete. Im Juli 1950 haben wir die sowjetisch besetzte Zone Deutschlands verlassen, wir kamen in die Bundesrepublik Deutschland. Seit August 1950 ist mein ständiger Wohnsitz Lörrach / Baden. Hier besuchte ich auch seit 1950 das neusprachliche Hans-Thoma-Gymnasium, wo ich im Frühjahr 1956 das Abitur bestand. Im Sommersemester 1956 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel für das Studium der Chemie. Den allgemeinen Studiengang schloss ich 1961 mit dem Farbstoffexamen ab. Im Wintersemester 1961/62 begann ich die vorliegende Arbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Wizinger am Institut für Farbenchemie der Universität Basel. Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

Chemie:	T. Reichstein, H. Erlenmeyer, R. Wizinger, C. Grob, M. Brenner, H. Dahn, H. Labhart, S. Fallab, Ch. Tamm, W. Jenny, A. Marxer
Physikalische Chemie:	W. Kuhn [†] , H. Mohler, F. Grün, L. Jenny
Physik:	P. Huber, E. Miescher
Mathematik:	P. Buchner
Mineralogie:	E. Wenk, P. Bearth
Pharmakologie:	K. Bucher
Physiologie:	M. Monnier

